



(57) 要約:

支持体の上に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、(1) 接触または混合すると高粘度化する二つの塗液膜の間に中間塗液膜を設けた複数層の塗料膜をカーテン塗布する方法、(2) 複数層の塗料膜を構成する少なくとも一組の隣接する二層が、接触または混合すると経時的に高粘度化するようにカーテン塗布する方法、(3) 支持体表面に水または水性液を塗布し、未乾燥状態のまま複数層からなる塗料膜をカーテン塗布する方法、(4) 複数層の塗料膜の最下層に、90重量%以上の水を含む塗液を用いてカーテン塗布する方法が開示されている。

本発明の方法によれば、特に塗布品質が良好で、諸特性に優れた情報記録材料を生産性よく製造することができる。

明 細 書

情報記録材料の製造方法およびそれに用いる塗液

【0001】

5 技術分野

本発明は、情報記録材料の製造方法およびそれに用いる塗液に関する。さらに詳しくは、本発明は、特に塗布品質が良好で、諸特性に優れる感熱記録材料やインクジェット記録材料などの情報記録材料を生産性よく製造する方法、およびこの方法に用いる塗液に関するものである。

10 【0002】

背景技術

支持体上に情報を記録するための情報記録層を設けた情報記録材料は、幅広い分野で使用されている。このような情報記録材料としては、感圧記録材料、感熱記録材料、感光感熱記録材料、感光感圧記録材料、熱転写記録材料、インクジェ
15 ット記録材料など多種多様なものが実用化されている。近年、これらの情報記録材料は高機能化、高性能化の要求から、支持体上に2層以上の層を設けたものも使用されている。

【0003】

感熱記録材料は、一般に支持体上に加熱により発色する成分を含有する感熱記
20 録層を設けたもので、サーマルヘッド（熱ヘッド）、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、発色画像が得られるものである。

【0004】

このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プ
25 リンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。また、近年、より優れた発色濃度・感度、画像の安定性、複数の色調などを得る目的で、単層の感熱記録層のみでなく、1層以上の保護層または下引き層あるいはその両方、2層以上の感熱記録層などを塗布した感熱記録材料も実用化されている。

【0005】

インクジェット記録方式は、インクジェット記録装置から噴射されるインクの微小滴をインクジェット記録材料に付着させ、画像や文字を記録する記録方式である。これに用いられるインクジェット記録材料には、非塗工紙のようなインク
5 受理層が塗布されていないものが用いられることもあるが、インク受理性の無い合成樹脂フィルムなどに印字する場合やより高精細な画像を得たい場合などには、支持体にインク受理層を設けて使用される。近年、用途の多様化やカラー化や高速印字などの高性能化に伴い、より多量のインクが噴射されるようになり、より大容量のインク吸収性と高い印字濃度が要求されるようになった。このよう
10 な要求に対して、従来の単層のインク受理層では十分な性能が得られないため、2層以上のインク受理層を設けたインクジェット記録材料も実用化されている。

【0006】

従来より、支持体の上に2層以上の層を積層してなる情報記録材料においては、1層ずつ塗布・乾燥して積層した層が形成されており、塗布方式としてはエアナイフ塗布、ブレード塗布、ロッド塗布、リバースロール塗布などの方法が用いら
15 ているが、このような方法で作製された情報記録材料は、塗布品質が悪いこと、上層の塗液の下層中へのしみこみ、上層塗布時のはじきなどに起因する上層のピンホール、長時間の連続塗布における品質のばらつきなどの問題が生じるほか、高速塗布に限界があること、多数回塗布から生じる生産性が低下などの問題がある。
20 る。

【0007】

これらの塗布方法に対して、特公昭49-24133号公報などに開示されているカーテン塗布方法は、塗布液の自由落下カーテンを形成し、これを支持体に衝突せしめて塗布する方法であり、塗布品質が良好で、高速塗布に適性を有することが知られている。また、複数層の塗液膜から成る塗料膜を形成してカーテン
25 塗布することにより、複数の層を同時に塗布することも可能であり、多層塗布の生産性を大幅に向上することができる。カーテン塗布方法を用いた多層同時塗布では、支持体上に複数層の塗液膜から成る塗料膜を塗布した後、層構成を乱さずに乾燥・固化させる必要がある。乾燥時に層構成が乱れ層間混合が生じると、各

- 層の機能が十分発揮されなくなり、情報記録材料の諸特性が悪化する。従来より、カーテン塗布方法による多層同時塗布が行われている写真感光材料などの分野では、通常、塗液中にバインダーとしてゼラチンが含有されており、塗料膜を支持体上に転移させた直後、冷却することにより塗液中のゼラチンがゲル化し塗液が
- 5 不動化するため層間の混合が起こらない。

【0008】

- 一方、情報記録材料においては、例えば、感熱記録材料では、冷却により塗液が不動化するだけのゼラチンを添加すると、発色、画像安定性などの諸特性が大幅に悪化する問題があり、また、インクジェット記録材料では、インクの吸収容
- 10 量や吸収速度が十分得られないなどの場合があり、また、ゼラチン以外のものを用いてこれらの特性を損なわずに塗液を不動化する方法は見出されておらず、写真感光材料と同様な方法で層間混合を防止することはできていない。

【0009】

- ところで、情報記録材料に用いられる支持体は、写真感光材料等とは異なり、
- 15 紙など非常に吸水性の高い支持体が用いられる場合が多かったり、非常に吸水性の高い層が事前に塗布されている場合も多い。このような支持体に複数層の塗液膜から成る塗料膜をカーテン塗布すると、該塗料膜を構成する最下層の塗液中の水分が支持体あるいは事前に塗布されている層中に移動し、それにつれて、より上層の塗液中の水分がより下層側に移動する。このとき各層に含まれる水以外の成
- 20 分も水分の移動に起因して、より下層中に移動してしまい層間での混合が発生する問題があった。

【0010】

発明の開示

- 本発明の第1の目的は、このような従来技術が有する欠点を克服し、特に塗布
- 25 品質が良好で、諸特性に優れる感熱記録材料やインクジェット記録材料などの情報記録材料を生産性よく製造する方法を提供することにある、また第2の目的は、この方法に好適に用いられる塗液を提供することにある。

【0011】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、支持体の上

に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、（１）接触または混合すると高粘度化する二つの塗液膜の間に該二つの塗液膜を隔離する中間塗液膜を設けた塗料膜をカーテン塗布し、情報記録層を形成することにより、（２）情報記録材料を構成する複数の層の一部又は全部を複数層から成る塗料膜をカーテン塗布して形成するに当たり、該カーテン塗布する複数層から成る塗料膜を構成する少なくとも一組の隣接する二層が、接触または混合すると経時的に粘度が高くなるような構成とすることにより、（３）情報記録材料を構成する複数の層の一部または全部を複数層から成る塗料膜をカーテン塗布して形成するに当たり、該塗料膜形成側の支持体表面に水または水性液を塗布し、未乾燥状態のまま直ちに該塗料膜をカーテン塗布して形成することにより、あるいは（４）情報記録材料を構成する複数の層の一部又は全部を複数層から成る塗料膜をカーテン塗布して形成するに当たり、該カーテン塗布する複数層から成る塗料膜を構成する最下層の塗液として、該塗液全重量の９０重量％以上の水を含有するものを用いることにより、第１の目的を達成し得ることを見出した。

15 【００１２】

また、特定の性状を有する三つの塗液の組合わせからなる、前記（１）の方法で用いられる塗液、および特定の性状を有する二つの塗液の組合わせからなる、前記（２）の方法で用いられる塗液により、第２の目的を達成し得ることを見出した。

20 【００１３】

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

（１）支持体の上に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、接触または混合すると高粘度化する二つの塗液膜の間に該二つの塗液膜を隔離する中間塗液膜を設けた複数層の塗料膜をカーテン塗布し情報記録層を形成することを特徴とする情報記録材料の製造方法（以下、製造方法Ⅰと称す）、

（２）支持体の上に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、情報記録材料を構成する複数の層の一部又は全部を複数層から成る塗料膜をカーテン塗布して形成するに当たり、該カーテン塗布する複数層から成る塗料膜を構成す

る少なくとも一組の隣接する二層が、接触または混合すると経時的に高粘度化することを特徴とする情報記録材料の製造方法（以下、製造方法IIと称す）、

- （３）支持体上に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、情報記録材料を構成する複数の層の一部または全部を複数層から成る塗料膜をカーテン塗布して形成するに当たり、該塗料膜形成側の支持体表面に水または水性液を塗布し、未乾燥状態のまま直ちに該塗料膜をカーテン塗布して形成することを特徴とする情報記録材料の製造方法（以下、製造方法IIIと称す）、

- （４）支持体の上に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、情報記録材料を構成する複数の層の一部又は全部を複数層から成る塗料膜をカーテン塗布して形成するに当たり、該カーテン塗布する複数層から成る塗料膜を構成する最下層の塗液が、該塗液全重量の90重量%以上の水を含有することを特徴とする情報記録材料の製造方法（以下、製造方法IVと称す）、

- （５）接触または混合すると高粘度化する二つの塗液と、これらの塗液膜を隔離するための中間塗液膜用として用いられ、上記二つの塗液とそれぞれ接触または混合しても高粘度化しない塗液との組合わせからなる、上記製造方法Iに用いられる塗液（以下、塗液Iと称す）、

（６）接触または混合すると経時的に高粘度化する二つの塗液の組合わせからなる、上記製造方法IIに用いられる塗液（以下、塗液IIと称す）、
を提供するものである。

20 【0014】

発明を実施するための最良の形態

- 本発明の情報記録材料の製造方法では、情報記録材料を構成する複数の層の一部または全部が、複数層から成る塗料膜をカーテン塗布した後、乾燥させて製造される。カーテン塗布して形成される層の種類は特に限定されないが、例えば、感熱記録材料では下引き層、感熱記録層、保護層など、インクジェット記録材料では下引き層、インク受理層などが挙げられ、これらの隣接する一連の層がカーテン塗布により同時塗布される。同時塗布する層の具体例としては、感熱記録材料では、下引き層と感熱記録層の組み合わせ、感熱記録層と保護層の組み合わせ、下引き層、感熱記録層及び保護層の組み合わせ、種類の異なる2種以上の下引き

層の組み合わせ、種類の異なる2種以上の感熱記録層の組み合わせ、種類の異なる2種以上の保護層の組み合わせ、インクジェット記録材料では下引き層とインク受理層、複数のインク受理層などがあげられ、これ以外の組み合わせについても特に限定されない。

5 【0015】

複数層から成る塗料膜を支持体にカーテン塗布するのに用いるカーテン塗布装置としては、エクストルージョンホッパー型カーテン塗布装置、スライドホッパー型カーテン塗布装置などが挙げられ、特に限定されないが、写真感光材料などに使用されている特公昭49-24133号公報に開示されたスライドホッパー型カーテン塗布装置を特に好ましく用いることができる。このスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いるとより複数層から成る塗料膜を容易に塗布することができる。

【0016】

これらのカーテン塗布装置を用いて、情報記録材料を構成する複数の層を通常
15 の情報記録材料の塗液を用い塗布した場合には、これらの塗液は写真感光材料の塗液の様にゲル化し塗液が不動化しないため、塗布直後から乾燥が終了するまでの間に徐々に層間混合が進行する。層間混合が生じると各層の機能が十分に発揮できなくなり、諸特性が良好な情報記録材料を得ることはできない。例えば、感熱記録材料では、下引き層と感熱記録層をカーテン塗布により多層同時塗布し、
20 下引き層と感熱記録層が混合した場合には、発色濃度が低下する。感熱記録層と保護層をカーテン塗布により多層同時塗布し、感熱記録層と保護層が混合した場合には、発色濃度の低下、保護層のバリア性の低下、印字障害の発生などの問題が生じる。また、インクジェット記録材料では、複数のインク受理層が混合すると、発色濃度の低下、インク吸収容量、吸収速度の低下などが発生する。この様
25 に層間混合が生じると、各層の機能を十分発揮することができない。

【0017】

本発明の情報記録材料の製造方法においては、このような層間混合を防止するために、製造方法I～IVの4つの態様があり、以下に、各製造方法について説明する。

【0018】

まず、本発明の情報記録材料の製造方法 I においては、層間混合を防止するため、接触または混合すると高粘度化する二つの塗液膜の間に該二つの塗液膜を隔離する中間塗液膜を設けた複数層の塗料膜をカーテン塗布し、乾燥する。乾燥中に層間混合が進行すると中間塗液層を挟む二つの層の一部は中間塗液層と混合してゆき、さらに混合が進むと中間塗液層及び中間塗液層を挟む二つの層の一部が混合した状態となり高粘度化する。これによりそれ以上の層間混合が抑止されて、接触または混合すると高粘度化する二つの塗液膜の一部は混合しているものの、これらの層の大部分は全く混合せず各層の機能を十分に発揮させることができる。

【0019】

本発明の情報記録材料の製造方法に用いる中間塗液は、塗料膜が支持体に塗布される前に、中間塗液層を挟む二つの塗液膜が接触または混合して高粘度化するのを防止する目的で用いられる。従って、中間塗液は、中間塗液層を挟む二つの各塗液と接触または混合して高粘度化するものであってはならない。また、中間塗液は、中間塗液層を挟む二つの塗液が接触または混合したときに高粘度化するのを妨げるものであってはならない。以上の特性を有し、カーテン塗布に適していれば中間塗液は特に限定されずに用いることができる。また、中間塗液は、中間塗液層が挟まれる二つの各塗液層の機能を妨げないものが好ましい。

20 【0020】

中間塗液層を設けずに、接触または混合すると高粘度化する二つの塗液膜が接触した状態でカーテン塗布すると、支持体に塗布される前に高粘度化し、塗布不能となったり、塗布できても層構成が乱れた状態になる。また、中間塗液層の厚さが不十分な場合にも同様の現象が発生するので、支持体に塗布される前に二つの塗液膜が接触するのを防止するのに十分な中間層の厚さが必要である。

【0021】

中間塗液層を挟む二つの塗液が接触または混合したときに高粘度化する塗液は、特に限定されずに用いることができる。中間塗液層を挟んで塗布しようとする二つの塗液が、接触または混合して高粘度化する機能を有していない場合には、

これら二つの各塗液に別々に適当な添加物を含有させることにより、接触または混合して高粘度化する機能を発現させることができる。

【0022】

- 二つの塗液が接触または混合したときに高粘度化させるために二つの塗液に含有させる添加物の組み合わせとしては、正に帯電した高分子化合物と負に帯電した低分子化合物、負に帯電した高分子化合物と正に帯電した低分子化合物、正に帯電した高分子化合物と負に帯電した高分子化合物、正に帯電した低分子化合物と負に帯電した低分子化合物、多価金属イオンとこれと反応して不溶化する高分子化合物等があげられるが、これらに限定されるものではない。

10 【0023】

- 正に帯電した高分子化合物としては、1級～3級アミンまたは4級アンモニウム塩のオリゴマー、ポリマー等があげられ、具体的には、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物、アクリルアミド・ジアリルアミン共重合物、ポリビニルアミン共重合物、キトサン及びこれらの塩等を例示することが出来るが、これらの例に限定されるものではない。

【0024】

- 負に帯電した高分子化合物としては、カルボキシル基、スルホン基、スルフィノ基等を含有するオリゴマー、またはポリマー等があげられ、具体的には、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合物、ポリメタクリル酸、メタクリル酸共重合物、ポリビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸共重合物、ポリビニルスルフィン酸、アルギン酸、カラギナン、ペクチン、ファースラン、カルボキシメチルセルロース、ヘパリン、コンドロイチン硫酸、キサンタンガム、アラビアガム、グァーガム及びこれらの塩等を例示することが出来るが、これらの例に限定されるものではない。

25 【0025】

- 多価金属イオンと反応して不溶化する高分子化合物としては、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ペクチン及びこれらの塩等を例示することが出来るが、これらの例に限定されるものではない。

【0026】

負に帯電した低分子化合物としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、カルボン酸類、スルホン酸類、スルフィノ酸類等の有機酸等を例示することが出来るが、これらの例に限定されるものではない。

【0027】

- 5 正に帯電した低分子化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基、ジシアンジアミド、ジメチル・ジアリル・アンモニウムクロライド等の1級～3級アミンまたは4級アンモニウム塩等の有機塩基等を例示することが出来るが、これらの例に限定されるものではない。

【0028】

- 10 多価金属イオンとしては、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、亜鉛イオン、ホウ素イオン、鉄イオン等を例示することが出来るが、これらの例に限定されるものではない。

【0029】

- これら二つの塗液が接触または混合したときに高粘度化させるために各塗液に
15 添加する物質は、より少量の添加量でより高粘度化できるのが好ましい。また、接触または混合後高粘度するまでの時間は、より短い方が好ましい。

【0030】

- 本発明の塗液Iは、この製造方法Iにおいて用いられる塗液であって、接触または混合すると高粘度化する二つの塗液と、これらの塗液膜を隔離するための中間塗液膜用として用いられ、上記二つの塗液とそれぞれ接触または混合しても高
20 粘度化しない塗液との組合わせからなるものである。

【0031】

- 前記接触または混合すると高粘度化する二つの塗液としては、それぞれ添加物として、正に帯電した高分子化合物と負に帯電した低分子化合物、負に帯電した
25 高分子化合物と正に帯電した低分子化合物、正に帯電した高分子化合物と負に帯電した高分子化合物、正に帯電した低分子化合物と負に帯電した低分子化合物、または多価金属イオンとこれに反応して不溶化する高分子化合物の組合わせになるように、それらを別々に含むものが好ましい。

【0032】

また、本発明の情報記録材料の製造方法IIにおいては、層間混合を防止するため、カーテン塗布する複数層から成る塗料膜を構成する少なくとも一組の隣接する二層が、接触または混合すると経時的に高粘度化する様調製されて塗布される。接触または混合すると経時的に高粘度化する隣接する二層は、接触または混合後

5 経時的に徐々に高粘度化するものでなければならない。該二層が接触または混合後に瞬時に高粘度化すると、複数層から成る塗料膜が形成後、支持体に塗布するまでの間に塗料膜の層構成が乱されたり、塗料膜自体が形成できない。従って、該二層が接触または混合後の粘度上昇の速度や度合いは、支持体に塗布されるまでに層構成が乱れないように塗布する塗液や装置に合わせて調節する必要がある。

10 支持体に塗布された後は接触または混合に起因する高粘度化が進行し、これらの層の大部分は全く混合せず良好な層分離状態を発現する。

【0033】

接触または混合後経時的に徐々に高粘度化する塗液の組み合わせは、特に限定されずに用いることができる。二つの塗液が、接触または混合後経時的に徐々に

15 高粘度化する機能を有していない場合には、これらの塗液に別々に適当な添加物を含有させることにより、接触または混合後経時的に徐々に高粘度化する機能を発現させることができる。

【0034】

二つの塗液が接触または混合後経時的に徐々に高粘度化させるために塗液に含有させる添加物の組み合わせの具体例としては、アルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョンとアルカリの組み合わせ等があげられるがこれらに限定されるものではない。

20

【0035】

アルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョンとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸など他のモノ

25 マーの共重合エマルジョンが等があげられる。このようなエマルジョンは酸性～中性領域ではポリマー中に含有されるカルボキシル基の解離度が低いために水溶性が無く、エマルジョンとして存在している。これにアルカリを加えるとカルボキシル基が解離してエマルジョンの水溶性が発現するため、徐々に水に溶解し、粘

度も徐々に上昇する。粘度上昇の速度は、エマルジョンの粒径、カルボキシル基の含有量などにより制御することができる。

【0036】

- 二つの塗液が接触または混合後経時的に徐々に高粘度化させるために添加する
- 5 物質は、より少量の添加量でより高粘度化できるのが好ましい。

【0037】

- ところで、前記カーテン塗布装置を用いて、情報記録材料を構成する複数の層を多層同時塗布する場合には、通常、最上層の塗液の表面張力が、下層の塗液の表面張力以下になる様に調節し、最上層が下層の上で縮んで、最上層に欠陥が生
- 10 じる、はじきの現象を防ぐことが肝要である。ここで、最上層とは支持体から最も離れた層を、下層とは支持体により近い層を示す。表面張力の調節には、塗液に界面活性剤の添加して、表面張力を小さくする方法が用いられる。逆に、塗液の表面張力を大きくすることは非常に困難であり、一般的には行われない。このため、最上層の塗液は界面活性剤を多く添加し、表面張力をより小さくする必要
- 15 が生じるが、情報記録材料においては、例えば、感熱記録材料では、塗液に大量の界面活性剤を添加すると発色、画像安定性などの諸特性が悪化する場合がある他、感熱記録材料への水や油の濡れ性コントロールが行い難くなる欠点がある。インクジェット記録材料では、インクの吸収性や印字濃度が非常に大きな影響を受けるため、目標とする品質が得られない場合がある。この様に、界面活性剤の
- 20 添加による最上層のはじきを防止する方法では、情報記録材料の性能が制限される欠点がある。

【0038】

- 本発明の情報記録材料の製造方法IIにおいては、最上層の塗液の表面張力を、隣接する下層の塗液の表面張力よりも高くすることも可能である。該最上層の塗
- 25 液と該隣接する下層の塗液が接触または混合後、経時的に高粘度化する事により、最上層が下層の上で縮んで、はじきの現象を生じるのを防ぐことができる。

【0039】

該最上層の塗液と該隣接する下層の塗液が、接触または混合後してから高粘度化する速度は、はじきの現象を防止できるだけの速度が必要であるが、前述した

理由から、接触または混合後の粘度上昇の速度や度合いは、はじき現象を防止でき、かつ支持体に塗布されるまでに層構成が乱れない様に塗布する塗液や装置に合わせて調節する必要がある。

【0040】

- 5 本発明の塗液IIは、この製造方法IIにおいて用いられる塗液であって、接触または混合すると経時的に高粘度化する二つの塗液の組合わせからなるものである。この二つの塗液は、それぞれ添加物として、アルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョンとアルカリの組合わせになるように、それらを別々に含むものが好ましい。また、表面張力の異なる塗液の組合
- 10 わせからなるものが好適である。

【0041】

- 次に、本発明の情報記録材料の製造方法IIIにおいては、層間混合を防止するため、予め水または水性液を塗布させてカーテン塗布が行われる前に支持体に水分の吸収を促し、それが行われたところでカーテン塗布が行われる。これにより該
- 15 塗布層がカーテン塗布された際に支持体側への水分の移動が抑制され、該塗布層の大部分は全く混合せず良好な層分離状態を発現する。

【0042】

- 本発明において、カーテン塗布装置を用いてカーテン塗布し、塗料膜を形成するものであるが、その塗料膜形成前に、水または水性液を塗料膜形成側の支持体
- 20 表面に塗布する。塗布する液として、水単独でもよいが、水に溶解または分散可能な素材を用いた水性液であることが好ましい。

【0043】

水に溶解または分散可能な素材として、特に限定するものではないが、例えば、以下のような素材を例示できる。

- 25 【0044】

水溶性高分子として、澱粉系高分子、ポリビニルアルコール系高分子、ゼラチン系高分子、ポリアクリルアミド系高分子、セルロース系高分子など、エマルジョン、ラテックス類として、石油樹脂エマルジョン、さらにはエチレンとアクリル酸（又はメタクリル酸）とを少なくとも構成要素とする共重合体のエマルジ

- ンもしくはラテックス、スチレンーブタジエン系、スチレンーアクリル系、酢酸
ビニルーアクリル系、エチレンー酢酸ビニル系、ブタジエンーメチルメタクリレ
ート系共重合体及びそれらのカルボキシ変性共重合体のエマルジョンもしくはラ
テックス等を挙げることができる。なお、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアル
カリ金属塩、塩化カルシウム、塩化バリウム等のアルカリ土類金属塩、コロイ
ド状シリカ等のコロイド状金属酸化物、ポリスチレンスルホン酸塩等の有機帯電
防止剤など、顔料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バ
リウム、酸化チタンなどの顔料、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダなどのp
H調節剤、その他着色顔料、着色染料、蛍光増白剤などの添加剤を適宜組み合わ
せて含有してもよい。

【0045】

- この製造方法IIIにおいて、支持体表面に水または水性液を塗布する装置として
は特に制限はなく、既知の塗布装置、例えば接液方法の異なる装置として、圧力
式ファウンテン、ジェットファウンテン、フラデッドニップ、ロールメタリング、
ロッドメタリング、カーテンなどの装置、塗布量調節装置としてブレード、ロッ
ド、ロールニップ、エアーナイフなどの一般的に広く知られている装置、あるいは
これらを適宜組み合わせた装置を用いることができる。

【0046】

- さらに、本発明の情報記録材料の製造方法IVにおいては、層間混合を防止する
ため、カーテン塗布する複数層から成る塗料膜を構成する最下層の塗液が、該塗
液全重量の90重量%以上の水を含有する。最下層の塗液が、該塗液全重量の9
0重量%以上の水を含有していると、支持体あるいは事前に塗布されている下層
に塗液中の水分が移動しても、最下層の塗液中の水分が十分に多いため、上層か
らの水分の移動が起き難くなり、層間混合が進行する前に上層を乾燥し、層間混
合が防止される。

【0047】

最下層の塗液の成分は、該塗液全重量の90重量%以上の水を含有すれば特に
限定されない。したがって、最下層の塗液は情報記録材料の機能を実現するのに
必要不可欠な層の塗液であっても良く、また、層間混合を防止するための目的で、

情報記録材料の機能とは直接関係しない層を最下層に設けることもできる。

【0048】

- 最下層の塗液に、乾燥後成膜する成分を含有させると水分の移動をより効果的に抑止できるので好ましい。乾燥後成膜する成分の具体例としては、ポリビニル
- 5 アルコール類、デンプン類、セルロース類、ポリアクリルアミド類、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性高分子、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、アクリル酸アミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド／アクリル酸エス
- 10 テル／メタクリル酸3元共重合体などの合成樹脂エマルジョン等があげられる。

【0049】

- 本発明の情報記録材料の製造方法I～IVに係る乾燥方法は特に限定されないが、具体例としては、加熱した空気を吹き付ける方法、除湿した空気を吹き付け
- 15 る方法、赤外線を照射する方法、マイクロ波を照射する方法などが挙げられ、これらを組み合わせて用いることもできる。

【0050】

- 本発明の情報記録材料の製造方法I～IVにより塗布される塗料膜を構成する複数層の塗液は、カーテン塗布時の層間混合を少なくするため、粘度、表面張力が
- 20 調節されて使用される。各層の塗液の粘度差は少ないほうが層間の混合が少なく、各層の塗液の粘度差は100mPa・s以下が好ましい。また、各層の塗液の表面張力は、下層となる塗液の表面張力が上層より小さいと、上層の塗液膜が下層の塗液膜上ではじく現象が発生し、均一な塗料膜ができず塗布品質が悪化する場合があり好ましくない。各層の塗液の表面張力が同一であるとはじく現象が発生
- 25 しにくく好ましく、下層となる層より上層となる層のほうが小さくなる様に設定するとより良好な塗布品質が得られて特に好ましい。3層以上の層を同時に塗布する場合には、最下層すなわち最も支持体に近い層から順に支持体から最も遠い最上層にかけて表面張力が順々に小さくなる様に調節するのが好ましい。ただし、本発明の情報記録材料の製造方法IIにおける最上層の塗液と隣接する下層の塗液

の表面張力に関してはこの限りではない。

【0051】

- 塗液の粘度を調整するために、ポリビニルアルコール、デンプン、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子やアクリル系エマルジョンなどの各種増粘剤を塗液に混合し粘度を上昇させる手段や、塗布液の固形分濃度を高くして粘度を上昇させたり、逆に塗布液を希釈して粘度を下げる手段を講じることができる。

【0052】

- 塗液の表面張力を調整するために、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型などのノニオン系界面活性剤、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体などの両性系界面活性剤を塗布液に任意の量を混合することができる。

【0053】

- 本発明の情報記録材料の製造方法Ⅰ～Ⅳで塗布される塗料膜を構成する複数層の塗液には、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤などを適宜配合することもできる。

【0054】

- 本発明の情報記録材料の製造方法Ⅰ～Ⅳで製造される情報記録材料の各層には、任意のバインダーを含有させることができる。バインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、オキシベンゾイルポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリメチルペンテン、ポリフェ

- ニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリアリルスルホン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、フェノール樹脂、ユリア樹脂、
- 5 メラミン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、アクリル酸アミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド／アクリル
- 10 酸エステル／メタクリル酸 3 元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩またはアンモニウム塩、その他各種ポリオレフィン系樹脂などが挙げられ、これらは、単独もしくは 2 種以上混合して用いることができる。

【0055】

- 15 本発明の情報記録材料の製造方法 I ～IV で製造される情報記録材料に用いる支持体は透明、半透明、及び不透明のいずれであってもよく、紙、各種不織布、織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、セラミック紙、ガラス板など、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができるが、これらに限定されるものではない。

20 【0056】

- 本発明の情報記録材料の製造方法 I ～IV で製造される情報記録材料の任意の層には、必要に応じて、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素－ホルマリン樹脂などの無機及び有機顔料、その他に、ステアリン
- 25 酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックスなどのワックス類を、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、さらに界面活性剤、及び蛍光染料などを含有させることもできる。

【0057】

また、耐光性を向上する目的で酸化防止剤、紫外線吸収剤を添加することができる。酸化防止剤の例としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、及びスルフィド系酸化防止剤などが挙げられるが特に限定されない。また、紫外線吸収剤の例としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤などの有機系紫外線吸収剤、及び酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムなどの無機系紫外線吸収剤が挙げられるが特に限定されない。

【0058】

本発明の情報記録材料の製造方法Ⅰ～Ⅳで製造される感熱記録材料に含有される加熱により発色する成分は特に限定されず、例えば、通常無色あるいは淡色の電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組み合わせ、芳香族イソシアナート化合物とイミノ化合物の組み合わせ、通常無色あるいは淡色の電子供与性染料前駆体と芳香族イソシアナート化合物の組み合わせ、金属化合物と配位化合物の組み合わせ、ジアゾニウム塩とカブラーの組み合わせなどが挙げられる。発色、画像安定性などの諸特性が良好な点で、通常無色あるいは淡色の電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組み合わせ、芳香族イソシアナート化合物とイミノ化合物の組み合わせ、通常無色あるいは淡色の電子供与性染料前駆体と芳香族イソシアナート化合物の組み合わせが特に好ましく用いられる。

【0059】

本発明の情報記録材料の製造方法Ⅰ～Ⅳで製造される感熱記録材料においては、感熱記録材料中の任意の層に、電気的、磁氣的、または光学的に情報が記録可能な材料を含有させても良い。感熱記録層が設けられている面または、反対側の面にインクジェット記録のインク受容性を持たせてもよい。また、感熱記録層が設けられている面と反対側の面にカール防止や帯電防止などを目的としてバックコート層を設けても良く、さらに粘着加工などを行ってもよい。また、感熱記録層の表面にUVインキなどによる印刷などを行ってもよい。

【0060】

本発明の情報記録材料の製造方法Ⅰ～Ⅳで製造される感熱記録材料においては、レーザー光による印字を行なうために、感熱記録材料中の任意の層及び支持

体に光熱変換材料を含有させることができる。

【0061】

- 本発明の情報記録材料の製造方法 I ～ IV で製造されるインクジェット記録材料においては、支持体の両面にインク受理層を設けても良い。インクジェット記録
- 5 材料中の任意の層に、電氣的、磁氣的、または光学的に情報が記録可能な材料を含有させても良い。また、インク受理層が設けられている面と反対側の面にカー
- ル防止や帯電防止などを目的としてバックコート層を設けても良く、さらに粘着加工などを行ってもよい。

【0062】

- 10 以下に、本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。又、実施例に於いて示す「部」及び「%」は、特に明示しない限り重量部及び重量%を示す。

【0063】

実施例 1

- 15 【0064】

(A-1) 感熱記録層塗液の作製

下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ の A-1-1, A-1-2, A-1-3 液及び体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ の A-1-4 液を得た。

【0065】

- 20 A-1-1 液：

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	40部
ポリビニルアルコール10%水溶液	20部
水	40部

【0066】

- 25 A-1-2 液：

4, 4'-ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン	80部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
水	80部

【0067】

A-1-3 液:

2-ベンジルオキシナフタレン	80部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
水	80部

5 【0068】

A-1-4 液:

炭酸カルシウム (白石工業製 カルライトSA)	80部
ポリアクリル酸ナトリウム	1部
水	79部

10 【0069】

以上の様にして得たA-1-1, A-1-2, A-1-3, A-1-4液、10%ポリビニルアルコール水溶液600部、10%アルギン酸ナトリウム水溶液200部、水105部、フッ素系界面活性剤 (旭硝子製 サーフロンS-111) 0.67部を混合し感熱記録層の塗液を作製した。

15 【0070】

(B-1) 中間塗液の作製

0.5%ヒドロキシメチルメチルセルロース水溶液1500部及びフッ素系界面活性剤 (旭硝子製 サーフロンS-111) 0.80部を混合し、中間塗液を作製した。

20 【0071】

(C-1) 保護層塗液の作製

下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径1 μ mのC液を得た。

【0072】

C-1 液:

25	水酸化アルミニウム (昭和電工製 ハイジライトH42)	6部
	シラン変性ポリビニルアルコール (クラレ製 R2105)	0.1部
	水	13.9部

【0073】

以上の様にして得たC-1液、40%ステアリン酸亜鉛分散液25部、10%

ポリビニルアルコール水溶液 1000 部、塩化カルシウム 10 部、水 234 部及びフッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロン S-111）0.90 部を混合し、保護層塗液を作製した。

【0074】

5 (D-1) 感熱記録材料の作製

(A-1), (B-1), (C-1) で作製した感熱記録層塗液、中間塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、中間塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅 1m あたりの流量が感熱記録層塗液 4000 ml/min、中間塗液 200 ml/min、保護層塗液 4000 ml/min の塗料膜を形成し、塗布速度 200 m/min で 60 g/m² の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合すると高粘度化した。

【0075】

実施例 2

15 実施例 1 (A-1) で 10% アルギン酸ナトリウム水溶液 200 部用いる代わりに、10% キトサンの乳酸塩水溶液 200 部を用い、(C-1) で塩化カルシウム 10 部を用いる代わりに 28% アンモニア水 10 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合すると高粘度化した。

20 【0076】

実施例 3

実施例 1 (C-1) で塩化カルシウム 10 部を用いる代わりに 90% 乳酸水溶液 10 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合すると高粘度化した。

25 【0077】

実施例 4

実施例 1 (A-1) で 10% アルギン酸ナトリウム水溶液 200 部用いる代わりに、10% キトサンの乳酸塩水溶液 200 部を用い、(C-1) で 10% ポリビニルアルコール水溶液 1000 部、塩化カルシウム 10 部及び水 234 部を用

いる代わりに、10%ポリビニルアルコール水溶液800部、10%アルギン酸ナトリウム水溶液200部及び水244部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合すると高粘度化した。

5 【0078】

実施例5

(E-1) 下層インク受理層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、下層インク受理層塗液を作製した。

10 【0079】

下層インク受理層塗液：

	合成非晶質シリカ（水澤化学製 ミズカシルP78D）	28部
	10%ポリビニルアルコール水溶液	40部
	10%アルギン酸ナトリウム水溶液	15部
15	水	117部
	フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）	0.04部

【0080】

(F-1) 中間塗液の作製

0.5%ヒドロキシメチルメチルセルロース水溶液1500部及びフッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）0.4部を混合し、中間塗液を作製した。

【0081】

(G-1) 上層インク受理層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、上層インク受理層塗液を作製した。

【0082】

上層インク受理層塗液：

	合成非晶質シリカ（トクヤマ製 ファインシールX37B）	21部
	10%ポリビニルアルコール水溶液	63部

カチオン性ポリマー（住友化学工業製 スミレーズレジン1001）

14部

水

102部

フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111） 0.002部

5 【0083】

（H-1）インクジェット記録材料の作製

（E-1），（F-1），（G-1）で作製した下層インク受理層塗液、中間塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、
下層側から下層インク受理層塗液、中間塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が下層インク受理層塗液7200ml/min、中間
10 塗液40ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度40m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。なお、本実施例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液を混合すると高粘度化した。

15 【0084】

実施例6

実施例5（E-1）で10%アルギン酸ナトリウム水溶液15部用いる代わりに、10%キトサンの乳酸塩水溶液15部を用い、（G-1）で水102部を用いる代わりに、水96部及び28%アンモニア水6部を用いた以外は実施例5と
20 同様にしてインクジェット記録材料を作製した。なお、本実施例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液を混合すると高粘度化した。

【0085】

実施例7

実施例5（E-1）で10%ポリビニルアルコール水溶液40部、10%アル
25 ギン酸ナトリウム水溶液15部及び水117部を用いる代わりに、10%ポリビニルアルコール水溶液55部、28%アンモニア水6部及び水111部を用い、（G-1）で10%ポリビニルアルコール水溶液63部を用いる代わりに、10%キトサンの乳酸塩水溶液15部及び10%ポリビニルアルコール水溶液48部を用いた以外は実施例5と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。なお、

本実施例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液を混合すると高粘度化した。

【0086】

比較例 1

- 5 実施例 1 (C-1) で塩化カルシウム 10 部を用いる代わりに水 10 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。なお、本比較例の感熱記録層塗液と保護層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0087】

比較例 2

- 10 実施例 1 (A-1) で 10% ポリビニルアルコール水溶液 600 部及び 10% アルギン酸ナトリウム水溶液 200 部用いる代わりに、10% ポリビニルアルコール水溶液 800 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。なお、本比較例の感熱記録層塗液と保護層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

15 【0088】

比較例 3

- 実施例 1 (A-1) で 10% ポリビニルアルコール水溶液 600 部及び 10% アルギン酸ナトリウム水溶液 200 部用いる代わりに、10% ポリビニルアルコール水溶液 800 部を用い、(C-1) で塩化カルシウム 10 部を用いる代わり
20 に水 10 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。なお、本比較例の感熱記録層塗液と保護層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0089】

比較例 4

- 実施例 5 (E-1) で 10% ポリビニルアルコール水溶液 40 部及び 10% アルギン酸ナトリウム水溶液 15 部を用いる代わりに、10% ポリビニルアルコール水溶液 55 部を用いた以外は実施例 5 と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。なお、本比較例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0090】

比較例 5

実施例 5 (E-1) で 10% アルギン酸ナトリウム水溶液 15 部を用いる代わりに、10% キトサンの乳酸塩水溶液 15 部を用いた以外は実施例 5 と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。なお、本比較例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0091】

比較例 6

実施例 5 (E-1) で 10% ポリビニルアルコール水溶液 40 部及び 10% アルギン酸ナトリウム水溶液 15 部を用いる代わりに、10% ポリビニルアルコール水溶液 55 部を用い、(G-1) で 10% ポリビニルアルコール水溶液 63 部を用いる代わりに、10% キトサンの乳酸塩水溶液 15 部及び 10% ポリビニルアルコール水溶液 48 部を用いた以外は実施例 5 と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。なお、本比較例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

15 【0092】

試験 1 感熱記録材料へのサーマルヘッドによる印字

実施例 1~4、比較例 1~3 で作製した感熱記録材料に、TDK 製印字ヘッド (LH4409) 付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機 (TH-PMD) を用いて印加パルス 1.2 ミリ秒、印加電圧 20 ボルトで、幅 5 cm、長さ 5 cm の印字を行い、印字部の濃度を濃度計 (マクベス RD918) を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観察した。結果を表 1 に示した。

【0093】

試験 2 感熱記録材料の保護層のバリア性試験

実施例 1~4、比較例 1~3 で作製した感熱記録材料に、TDK 製印字ヘッド (LH4409) 付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機 (TH-PMD) を用いて印加パルス 1.2 ミリ秒、印加電圧 20 ボルトで、幅 5 cm、長さ 5 cm の印字を行った。次に印字部にひまし油を塗布し、2 時間後にひまし油を塗布した部分の濃度を濃度計 (マクベス RD918) を用いて測定した。結果を表 2 に示した。

【0094】

試験3 インクジェット記録材料へのインクジェットプリンターによる印字
 実施例5～7、比較例4～6で作製したインクジェット記録材料に、セイコーエ
 プソン製カラーインクジェットプリンター（PM750C）を用いてブラックイ
 5 ンクで幅5cm、長さ5cmの印字を行い、印字部の濃度を濃度計（マクベスR
 D918）を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観察した。
 結果を表3に示した。

【0095】

表1

	印字濃度	発色状態
実施例 1	1. 3 5	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 2	1. 3 6	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 3	1. 3 4	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 4	1. 3 3	濃く鮮明な黒い発色が得られた
比較例 1	1. 1 9	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 2	1. 1 7	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 3	1. 1 8	やや灰色がかった黒い発色が得られた

10

【0096】

表2

	ひまし油塗布部の濃度
実施例 1	1. 2 8
実施例 2	1. 2 8
実施例 3	1. 2 9
実施例 4	1. 2 6
比較例 1	0. 8 8
比較例 2	0. 7 9
比較例 3	0. 7 7

【0075】

表 3

	印 字 濃 度	発 色 状 態
実施例 5	1. 4 1	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 6	1. 4 2	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 7	1. 4 4	濃く鮮明な黒い発色が得られた
比較例 4	1. 1 8	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 5	1. 1 3	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 6	1. 1 4	やや灰色がかった黒い発色が得られた

【0076】

表 1～3 中、実施例 1～7 に示す様に、接触または混合すると高粘度化する二つの塗液膜の間に該二つの塗液膜を隔離する中間塗液膜を設けた複数層の塗料膜をカーテン塗布し情報記録層を形成することにより、塗布品質が良好で、諸特性が優れた情報記録材料を生産性良く得ることができた。

【0077】

比較例 1～3 においては、感熱記録層と保護層が混合した状態になり、低い発色濃度しか得られないとともに保護層のバリア性が非常に低かった。比較例 4～6 においては、下層インク受理層、上層インク受理層が混合した状態になり、低い発色濃度しか得られなかった。

【0078】

実施例 8

【0079】

15 (A-2) 感熱記録層塗液の作製

下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ の A-2-1, A-2-2, A-2-3 液及び体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ の A-2-4 液を得た。

【0080】

A-2-1 液：

20	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	40部
	ポリビニルアルコール10%水溶液	20部
	水	40部

【0081】

A-2-2液:

4, 4'-ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン	80部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
水	80部

5 【0082】

A-2-3液:

2-ベンジルオキシナフタレン	80部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
水	80部

10 【0083】

A-2-4液:

炭酸カルシウム(白石工業製 カルライトSA)	80部
ポリアクリル酸ナトリウム	1部
水	79部

15 【0084】

以上の様にして得たA-2-1, A-2-2, A-2-3, A-2-4液、10%ポリビニルアルコール水溶液600部、固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン(サンノブコ SN-シックナー926)67部、水238部、フッ素系界面活性剤(旭硝子製 サーフロンS-111)0.67部を混合し感熱記録層の塗液を作製した。

【0085】

(B-2) 保護層塗液の作製

下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ のB-2液を得た。

25 【0086】

B-2液:

水酸化アルミニウム(昭和電工製 ハイジライトH42)	6部
シラン変性ポリビニルアルコール(クラレ製 R2105)	0.1部
水	13.9部

【0087】

5 以上の様にして得たB-2液、40%ステアリン酸亜鉛分散液25部、10%ポリビニルアルコール水溶液1000部、28%アンモニア水10部、水234部及びフッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）0.90部を混合し、保護層塗液を作製した。

【0088】

（C-2）感熱記録材料の作製

10 （A-2），（B-2）で作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合すると経時的に徐々に高粘度化した。

15 【0089】

実施例9

【0090】

（D-2）下引き層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、下引き層塗液を作製した。

20 【0091】

下引き層塗液：

25	焼成カオリン（エンゲルハード製 アンシレックス）	100部
	50%スチレンブタジエン系共重合ラテックス	24部
	10%でんぶん水溶液（日本食品化工製 MS4600）	60部
	ポリアクリル酸ナトリウム	2部
	28%アンモニア水	10部
	水	106部
	フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）	0.51部

【0092】

(E-2) 感熱記録層塗液の作製

実施例 8 (A-2) と同様にして感熱記録層塗液を作製した。

【0093】

(F-2) 感熱記録材料の作製

- 5 (D-2), (E-2) で作製した下引き層塗液、感熱記録層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下引き層塗液、感熱記録層塗液の順で、カーテン幅 1mあたりの流量が下引き層塗液 4000ml/min、感熱記録層塗液 4000ml/min の塗料膜を形成し、塗布速度 200m/min で 60g/m² の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の下引き層塗液と感熱記録層塗液を混合すると経時的に徐々に高粘度化した。

【0094】

実施例 10

【0095】

- 15 (G-2) 下引き層塗液の作製

実施例 9 (D-2) と同様にして下引き層塗液を作製した。

【0096】

(H-2) 感熱記録層塗液の作製

実施例 8 (A-2) と同様にして感熱記録層塗液を作製した。

- 20 【0097】

(I-2) 保護層塗液の作製

実施例 8 (B-2) と同様にして保護層塗液を作製した。

【0098】

(J-2) 感熱記録材料の作製

- 25 (G-2), (H-2), (I-2) で作製した下引き層塗液、感熱記録層塗液および保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下引き層塗液、感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅 1mあたりの流量が下引き層塗液 4000ml/min、感熱記録層塗液 4000ml/min および保護層塗液 4000ml/min の塗料膜を形成し、塗布速度 200m

／minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の下引き層塗液と感熱記録層塗液を混合すると経時的に徐々に高粘度化した。また、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合すると経時的に徐々に高粘度化した。

5 【0099】

実施例11

(K-2) 下層インク受理層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、下層インク受理層塗液を作製した。

10 【0100】

下層インク受理層塗液：

合成非晶質シリカ（水澤化学製 ミズカシルP78D） 28部

10%ポリビニルアルコール水溶液 40部

固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリ

15 マーのエマルジョン

（サンノブコ SN-シックナー926） 5部

水 127部

フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111） 0.04部

【0101】

20 (L-2) 上層インク受理層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、上層インク受理層塗液を作製した。

【0102】

上層インク受理層塗液：

25 合成非晶質シリカ（トクヤマ製 ファインシールX37B） 21部

10%ポリビニルアルコール水溶液 63部

カチオン性ポリマー（住友化学工業製 スミレーズレジン1001）

14部

28%アンモニア水 10部

水

92部

フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111） 0.002部

【0103】

(M-2) インクジェット記録材料の作製

- 5 (K-2), (L-2) で作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が下層インク受理層塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度40m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。なお、本実施例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液を混合すると経時的に徐々に高粘度化した。

【0104】

比較例7

- 15 実施例8 (A-2) で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン(サンノブコ SN-シックナー926) 67部を用いる代わりに水67部を用い、(B-2) で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用いた以外は実施例8と同様にして感熱記録材料を作製した。なお、本比較例の感熱記録層塗液と保護層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0105】

比較例8

- 25 実施例8 (A-2) で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン(サンノブコ SN-シックナー926) 67部および水238部を用いる代わりに、10%アルギン酸ナトリウム水溶液200部および水105部を用い、(B-2) で28%アンモニア水10部を用いる代わりに塩化カルシウム10部を用いて、感熱記録層塗液と保護層塗液を作製した。本比較例の感熱記録層塗液と保護層塗液は混合すると瞬時に高粘度化した。本比較例の感熱記録層塗液と保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布

装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜の形成を試みたが、塗料膜は形成できず感熱記録材料を作製する事はできなかった。

5 【0106】

比較例9

実施例9(D-2)で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用い、(E-2)で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン(サンノブコ SN-シックナー926)67部を用いる代わりに水67部を以外は実施例9と同様にして感熱記録材料を作製した。なお、本比較例の下引き層塗液と感熱記録層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0107】

比較例10

15 実施例9(D-2)と同様にして下引き層塗液を作製した。次に、実施例9(E-2)で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン(サンノブコ SN-シックナー926)67部および水238部を用いる代わりに、10%キトサン水溶液201部および水104部を用いた以外は実施例9と同様にして感熱記録層塗液を作製した。なお、本比較例
20 の下引き層塗液と感熱記録層塗液は混合すると瞬時に高粘度化した。本比較例の下引き層と感熱記録層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下引き層塗液、感熱記録層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜の形成を試みたが、塗料膜は形成できず感熱記録材料を作製する事はできなかった。
25

【0108】

比較例11

実施例10(G-2)で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用い、(H-2)で、固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシ

ル基を含有するポリマーのエマルジョン(サンノブコ SN-シックナー926)
67部を用いる代わりに水67部を用い、(I-2)で28%アンモニア水10
部を用いる代わりに水10部を用いた他は実施例10と同様にして感熱記録材料
5 度化せず、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合しても高粘度化しな
った。

【0109】

比較例12

実施例11(K-2)で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキ
10 シル基を含有するポリマーのエマルジョン(サンノブコ SN-シックナー92
6)5部を用いる代わりに、水5部を用い、(L-2)で28%アンモニア水1
0部を用いる代わりに水10部を用いた以外は実施例11と同様にしてインクジ
ェット記録材料を作製した。なお、本実施例の下層インク受理層塗液と上層イン
ク受理層塗液を混合しても高粘度化しなかった。

15 【0110】

比較例13

実施例11(K-2)で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキ
シル基を含有するポリマーのエマルジョン(サンノブコ SN-シックナー92
6)5部および水127部を用いる代わりに、10%アルギン酸ナトリウム水溶
20 液15部および水117部を用い、(L-2)で28%アンモニア水10部を用
いる代わりに塩化カルシウム10部を用いて、下層インク受理層塗液と上層イン
ク受理層塗液を作製した。本比較例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層
塗液は混合すると瞬時に高粘度化した。本比較例の下層インク受理層塗液と上層
インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から
25 下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの
流量が下層インク受理層塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液21
00ml/minの塗料膜を形成を試みたが、塗料膜は形成できずインクジェ
ット記録材料を作製する事はできなかった。

【0111】

試験4 感熱記録材料へのサーマルヘッドによる印字

- 実施例8～10、比較例7, 9, 11で作製した感熱記録材料に、TDK製印字ヘッド(LH4409)付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機(TH-PMD)を用いて印加パルス1.2ミリ秒、印加電圧20ボルトで、幅5cm、
- 5 長さ5cmの印字を行い、印字部の濃度を濃度計(マクベスRD918)を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観察した。結果を表4に示した。

【0112】

試験5 感熱記録材料の保護層のバリア性試験

- 10 実施例8, 10、比較例7, 11で作製した感熱記録材料に、TDK製印字ヘッド(LH4409)付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機(TH-PMD)を用いて印加パルス1.2ミリ秒、印加電圧20ボルトで、幅5cm、長さ5cmの印字を行った。次に印字部にひまし油を塗布し、2時間後にひまし油を塗布した部分の濃度を濃度計(マクベスRD918)を用いて測定した。結果を
- 15 表5に示した。

【0113】

- 試験6 インクジェット記録材料へのインクジェットプリンターによる印字
- 実施例11, 比較例12で作製したインクジェット記録材料に、セイコーエプソン製カラーインクジェットプリンター(PM750C)を用いてブラックインク
- 20 で幅5cm、長さ5cmの印字を行い、印字部の濃度を濃度計(マクベスRD918)を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観察した。結果を表6に示した。

【0114】

表 4

	印 字 濃 度	発 色 状 態
実施例 8	1. 2 7	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 9	1. 4 2	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 10	1. 3 5	濃く鮮明な黒い発色が得られた
比較例 7	1. 1 7	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 9	1. 2 2	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 11	1. 0 7	やや灰色がかった黒い発色が得られた

【0115】

表 5

	ひ ま し 油 塗 布 部 の 濃 度
実施例 8	1. 2 7
実施例 10	1. 3 8
比較例 7	0. 8 5
比較例 11	0. 7 4

【0116】

5

表 6

	印 字 濃 度	発 色 状 態
実施例 11	1. 4 3	濃く鮮明な黒い発色が得られた
比較例 12	1. 1 9	やや灰色がかった黒い発色が得られた

【0117】

表 4～6 中、実施例 8～11 に示す様に、複数層から成る塗料膜を構成する少なくとも一組の隣接する二層が、接触または混合すると経時的に高粘度化する塗料膜をカーテン塗布し情報記録層を形成することにより、塗布品質が良好で、諸

10 特性が優れた情報記録材料を生産性良く得ることができた。

【0118】

比較例 7 においては、感熱記録層と保護層が混合した状態になり、低い発色濃度しか得られないとともに保護層のバリア性が非常に低かった。比較例 8 においては、スライドホッパー型カーテン塗布ヘッド上で感熱記録層塗液と保護層塗液

15 が接触すると同時に高粘度化し、塗液の流動性が失われる為複数層から成る塗料膜が生成せず、感熱記録材料を得ることができなかった。比較例 9 においては、

下引き層と感熱記録層が混合した状態になり、低い発色濃度しか得られなかった。比較例 10 においては、スライドホッパー型カーテン塗布ヘッド上で下引き層と感熱記録層塗液が接触すると同時に高粘度化し、塗液の流動性が失われる為複数層から成る塗料膜が生成せず、感熱記録材料を得ることができなかった。比較例

- 5 11 においては、下引き層と感熱記録層および感熱記録層と保護層が混合した状態になり、低い発色濃度しか得られないとともに保護層のバリア性が非常に低かった。比較例 12 においては、下層インク受理層、上層インク受理層が混合した状態になり、低い発色濃度しか得られなかった。比較例 13 においては、スライドホッパー型カーテン塗布ヘッド上で下層インク受理層と上層インク受理層感熱
10 記録層塗液が接触すると同時に高粘度化し、塗液の流動性が失われる為複数層から成る塗料膜が生成せず、インクジェット記録材料を得ることができなかった。

【0119】

実施例 12

【0120】

- 15 (A-3) 感熱記録層塗液の作製

下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ の A-3-1, A-3-2, A-3-3 液及び体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ の A-3-4 液を得た。

【0121】

A-3-1 液:

- | | | |
|----|-----------------------------|-----|
| 20 | 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 40部 |
| | ポリビニルアルコール10%水溶液 | 20部 |
| | 水 | 40部 |

【0122】

A-3-2 液:

- | | | |
|----|-------------------------|-----|
| 25 | 4, 4'-ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン | 80部 |
| | ポリビニルアルコール10%水溶液 | 40部 |
| | 水 | 80部 |

【0123】

A-3-3 液:

2-ベンジルオキシナフタレン	80部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
水	80部

【0124】

5 A-3-4液:

炭酸カルシウム	80部
ポリアクリル酸ナトリウム	1部
水	79部

【0125】

- 10 以上の様にして得たA-3-1, A-3-2, A-3-3, A-3-4液、10%ポリビニルアルコール水溶液600部、固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン（サンノブコ SN-シックナー926）67部、水238部、フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）0.67部を混合し表面張力30mN/mの感熱記録層の
- 15 塗液を作製した。

【0126】

(B-3) 保護層塗液の作製

下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径1 μ mのB-3液を得た。

20 【0127】

B-3液:

水酸化アルミニウム	6部
ポリアクリル酸ナトリウム	0.1部
水	13.9部

25 【0128】

以上の様にして得たB-3液、40%ステアリン酸亜鉛分散液25部、10%ポリビニルアルコール水溶液1000部、28%アンモニア水10部、水234部を混合し、表面張力35mN/mの保護層塗液を作製した。

【0129】

(C-3) 感熱記録材料の作製

(A-3), (B-3) で作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパ型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minで
 5 60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合すると経時的に徐々に高粘度化した。

【0130】

10 実施例13

【0131】

(D-3) 下引き層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、表面張力30mN/mの下引き層塗液を作製した。

15 【0132】

下引き層塗液：

焼成カオリン	100部
50%スチレンブタジエン系共重合ラテックス	24部
10%でんぶん水溶液	60部
20 ポリアクリル酸ナトリウム	2部
28%アンモニア水	10部
水	106部
フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）	0.51部

【0133】

25 (E-3) 感熱記録層塗液の作製

実施例12 (A-3) でフッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）0.67部を非添加とした以外は実施例12 (A-3) と同一条件で表面張力40mN/mの感熱記録層塗液を作製した。

【0134】

(F-3) 感熱記録材料の作製

- (D-3), (E-3) で作製した下引き層塗液、感熱記録層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下引き層塗液、感熱記録層塗液の順で、カーテン幅 1m あたりの流量が下引き層塗液 4000 ml/min、
- 5 感熱記録層塗液 4000 ml/min の塗料膜を形成し、塗布速度 200 m/min で 60 g/m² の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の下引き層塗液と感熱記録層塗液を混合すると経時的に徐々に高粘度化した。

【0135】

10 実施例 14

【0136】

(G-3) 下引き層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、表面張力 30 mN/m の下引き層塗液を作製した。

15 【0137】

下引き層塗液：

焼成カオリン	100部
50% スチレンブタジエン系共重合ラテックス	24部
10% でんぶん水溶液	60部
20 ポリアクリル酸ナトリウム	2部
水	116部
フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロン S-111）	0.51部

【0138】

(H-3) 感熱記録層塗液の作製

- 25 実施例 12 (A-3) と同一条件で表面張力 30 mN/m の感熱記録層塗液を作製した。

【0139】

(I-3) 保護層塗液の作製

実施例 12 (B-3) と同一条件で表面張力 35 mN/m の保護層塗液を作製

した。

【0140】

(J-3) 感熱記録材料の作製

(G-3), (H-3), (I-3) で作製した下引き層塗液、感熱記録層塗液及び保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下引き層塗液、感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が下引き層塗液4000ml/min、感熱記録層塗液4000ml/min及び保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合すると経時的に徐々に高粘度化した。

【0141】

実施例15

(K-3) 下層インク受理層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、表面張力35mN/mの下層インク受理層塗液を作製した。

【0142】

下層インク受理層塗液：

	合成非晶質シリカ	28部
20	10%ポリビニルアルコール水溶液	40部
	固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン	
	(サンノブコ SN-シックナー926)	5部
	水	127部
25	フッ素系界面活性剤(旭硝子製 サーフロンS-111)	0.04部

【0143】

(L-3) 上層インク受理層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、表面張力40mN/mの上層インク受理層塗液を作製した。

【0144】

上層インク受理層塗液：

	合成非晶質シリカ	21部
	10%ポリビニルアルコール水溶液	63部
5	カチオン性ポリマー（住友化学工業製 スミレーズレジン1001）	14部
	28%アンモニア水	10部
	水	90部
	ポリオキシエチレンアルキルフェノール系界面活性剤	
10	（日光ケミカル製 NP-20）	0.4部

【0145】

（M-3）インクジェット記録材料の作製

- （K-3），（L-3）で作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液スラドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が下層インク受理層塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度40m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。なお、本実施例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液を混合すると経時的に徐々に高粘度化した。

20 【0146】

比較例14

【0147】

- 実施例12（A-3）で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン（サンノブコ SN-シックナー926）67部を用いる代わりに水67部を用いて表面張力30mN/mの感熱記録層の塗液を作製し、（B-3）で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用いて表面張力35mN/mの保護層塗液を作製した以外は実施例12と同一条件で感熱記録材料を作製した。なお、本比較例の感熱記録層塗液と保護層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0148】

比較例15

【0149】

実施例13 (D-3) で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部
5 を用いて表面張力30 mN/mの下引き層塗液を作製し、(E-3) で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン (サンノブコ SN-シックナー926) 67部を用いる代わりに水67部を用いて表面張力40 mN/mの感熱記録層の塗液を作製した以外は実施例13と同一条件で感熱記録材料を作製した。なお、本比較例の下引き層塗液と感熱
10 記録層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0150】

比較例16

【0151】

実施例14 (H-3) で、固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボ
15 キシル基を含有するポリマーのエマルジョン (サンノブコ SN-シックナー926) 67部を用いる代わりに水67部を用いて表面張力30 mN/mの感熱記録層塗液を作製し、(I-3) で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用いて表面張力35 mN/mの保護層塗液を作製した以外は実施例14と同様にして感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の感熱記録層塗液と保護
20 層塗液を混合しても高粘度化しなかった。

【0152】

比較例17

実施例15 (K-3) で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキ
シル基を含有するポリマーのエマルジョン (サンノブコ SN-シックナー92
25 6) 5部を用いる代わりに、水5部を用いて表面張力35 mN/mの下層インク受理層塗液を作製し、(L-3) で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用いて表面張力40 mN/mの上層インク受理層塗液を作製した以外は実施例15と同様にしてインクジェット記録材料を作製した。なお、本実施例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液を混合しても高粘度化しなかつ

た。

【0153】

比較例18

【0154】

- 5 実施例12 (A-3) で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン (サンノブコ SN-シックナー926) 67部を用いる代わりに水67部を用いて表面張力30 mN/mの感熱記録層の塗液を作製し、(B-3) で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用い、更にフッ素系界面活性剤 (旭硝子製 サーフロンS-111) を
- 10 0.9部添加して表面張力25 mN/mの保護層塗液を作製した以外は実施例12と同一条件で感熱記録材料を作製した。なお、本比較例の感熱記録層塗液と保護層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0155】

比較例19

- 15 【0156】

- 実施例13 (D-3) で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用いて表面張力30 mN/mの下引き層塗液を作製し、(E-3) で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン (サンノブコ SN-シックナー926) 67部を用いる代わりに水67
- 20 部を用い、更にフッ素系界面活性剤 (旭硝子製 サーフロンS-111) を1.4部添加して表面張力28 mN/mの感熱記録層の塗液を作製した以外は実施例13と同一条件で感熱記録材料を作製した。なお、本比較例の下引き層塗液と感熱記録層塗液は混合しても高粘度化しなかった。

【0157】

- 25 比較例20

【0158】

- 実施例14 (H-3) で、固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン (サンノブコ SN-シックナー926) 67部を用いる代わりに水67部を用いて表面張力30 mN/mの感熱記

録層塗液を作製し、(I-3)で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用い、更にフッ素系界面活性剤(旭硝子製 サーフロンS-111)を0.9部添加して表面張力25 mN/mの保護層塗液を作製した以外は実施例14と同一条件で感熱記録材料を作製した。なお、本実施例の感熱記録層塗液と保護層塗液を混合しても高粘度化しなかった。

【0159】

比較例21

実施例15(K-3)で固形分30%のアルカリと反応して溶解するカルボキシル基を含有するポリマーのエマルジョン(サンノブコ製 SN-シックナー926)5部を用いる代わりに、水5部を用いて表面張力35 mN/mの下層インク受理層塗液を作製し、(L-3)で28%アンモニア水10部を用いる代わりに水10部を用い、ポリオキシエチレンアルキルフェノール系界面活性剤(日光ケミカル製 NP-20)を0.4部用いる代わりに2部用いて表面張力28 mN/mの上層インク受理層塗液を作製した以外は実施例15と同一条件でインクジェット記録材料を作製した。なお、本実施例の下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液を混合しても高粘度化しなかった。

【0160】

試験7 感熱記録材料へのサーマルヘッドによる印字

実施例12~14、比較例14~16, 18~20で作製した感熱記録材料に、TDK製印字ヘッド(LH4409)付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機(TH-PMD)を用いて印加パルス1.2ミリ秒、印加電圧20ボルトで、幅5 cm、長さ5 cmの印字を行い、印字部の濃度を濃度計(マクベスRD918)を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観察した。結果を表7に示した。

25 【0161】

試験8 感熱記録材料の保護層のバリア性試験

実施例12, 14、比較例14, 16, 18, 20で作製した感熱記録材料に、TDK製印字ヘッド(LH4409)付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機(TH-PMD)を用いて印加パルス1.2ミリ秒、印加電圧20ボルトで、

幅 5 cm、長さ 5 cm の印字を行った。次に印字部に食品ラップを接触させ、6 時間後に食品ラップを接触させた部分の濃度を濃度計（マクベス RD 9 1 8）を用いて測定した。結果を表 8 に示した。

【0162】

5 試験 9 感熱記録材料への水性ペンによる筆記

実施例 12～14、比較例 14～16，18～20 で作製した感熱記録材料の未印字部に、水性ペン（寺西化学工業製 ラッションペン 黒）で筆記し、筆記性を目視により観察した。結果を表 9 に示した。

【0163】

- 10 試験 10 インクジェット記録材料へのインクジェットプリンターによる印字
実施例 15，比較例 17，21 で作製したインクジェット記録材料に、セイコーエプソン製カラーインクジェットプリンター（PM750C）を用いてブラックインクで幅 5 cm、長さ 5 cm の印字を行い、印字部の濃度を濃度計（マクベス RD 9 1 8）を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観察した。
- 15 結果を表 10 に示した。

【0164】

表 7

	印字濃度	発 色 状 態
実施例 12	1.28	濃く鮮明で、黒く均一な発色が得られた
実施例 13	1.40	濃く鮮明で、黒く均一な発色が得られた
実施例 14	1.36	濃く鮮明で、黒く均一な発色が得られた
比較例 14	1.22	保護層に水玉状の欠陥があり、発色が不均一だった
比較例 15	1.05	感熱層に水玉状の欠陥があり、発色が不均一だった
比較例 16	1.15	保護層に水玉状の欠陥があり、発色が不均一だった
比較例 18	1.16	発色は均一であったが、発色濃度が低かった
比較例 19	1.20	発色は均一であったが、発色濃度が低かった
比較例 20	1.08	発色は均一であったが、発色濃度が低かった

【0165】

表 8

	食品ラップ接触部の濃度
実施例 1 2	1. 2 7
実施例 1 4	1. 3 4
比較例 1 4	0. 7 9
比較例 1 6	0. 8 8
比較例 1 8	1. 1 3
比較例 2 0	1. 2 3

【0166】

表 9

	筆 記 性
実施例 1 2	均一に筆記できた
実施例 1 3	均一に筆記できた
実施例 1 4	均一に筆記できた
比較例 1 4	均一に筆記できた
比較例 1 5	均一に筆記できた
比較例 1 6	均一に筆記できた
比較例 1 8	部分的にインクがはじいた
比較例 1 9	インクがはじいた
比較例 2 0	インクがはじいた

【0167】

5

表 10

	印字濃度	発色状態
実施例 1 5	1. 6 5	濃く鮮明で、黒く均一な発色が得られた
比較例 1 7	1. 6 4	上層インク受理層に水玉状の欠陥があり、 発色が不均一だった
比較例 2 1	1. 2 2	発色は均一であったが、発色濃度が低かった

【0168】

表7～10中、実施例12～15に示す様に、複数層から成る塗料膜を構成する最上層と隣接する下層の二層において、該最上層の塗液の表面張力が、該隣接する下層の塗液の表面張力よりも高く、該最上層の塗液と該隣接する下層の塗液

が接触または混合すると経時的に高粘度化する塗料膜をカーテン塗布し情報記録層を形成することにより、塗布品質が良好で、より高性能な情報記録材料を生産性良く得ることができた。

【0169】

- 5 比較例14においては、感熱記録層塗液上で保護層塗液がはじいた状態となり、均一な発色濃度しか得られないとともに保護層のバリア性が非常に低かった。比較例15においては、下引き層塗液上で感熱記録層塗液がはじいた状態となり、均一な発色が得られなかった。比較例16においては、感熱記録層塗液上で保護層塗液がはじいた状態となり、均一な発色濃度しか得られないとともに保護層の
- 10 バリア性が非常に低かった。比較例17においては、下層インクジェット受理層塗液上で上層インクジェット受理層塗液がはじいた状態となり、発色状態が不均一であった。比較例18～20については、均一な発色が得られたが、最上層の塗液により多くの界面活性剤を添加したため水性ペンによる筆記性が悪かった。比較例21においては、均一な発色が得られたが、上層インクジェット受理層塗液により多くの界面活性剤を添加したため、発色濃度が低かった。
- 15

【0170】

実施例16

【0171】

(A-4) 感熱記録層塗液の作製

- 20 下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ のA-4-1液、A-4-2液、A-4-3液および体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ のA-4-4液を得た。

【0172】

A-4-1液：

- | | | |
|----|-----------------------------|-----|
| 25 | 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 40部 |
| | ポリビニルアルコール10%水溶液 | 20部 |
| | 水 | 40部 |

【0173】

A-4-2液：

4, 4' -ビス (ヒドロキシフェニル) スルホン	80部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
水	80部

【0174】

5 A-4-3液:

2-ベンジルオキシナフタレン	80部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
水	80部

【0175】

10 A-4-4液:

炭酸カルシウム (白石工業製 カルライトSA)	80部
ポリアクリル酸ナトリウム	1部
水	79部

【0176】

- 15 以上のようにして得たA-4-1液、A-4-2液、A-4-3液、A-4-4液、10%ポリビニルアルコール水溶液600部、水305部、フッ素系界面活性剤 (旭硝子製 サーフロンS-111) 0.67部を混合し感熱記録層の塗液を作製した。

【0177】

20 (B-4) 保護層塗液の作製

下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径1 μ mのB液を得た。

【0178】

B-4液:

水酸化アルミニウム (昭和電工製 ハイジライトH42)	6部
ヘキメタリン酸ナトリウム	0.1部
水	13.9部

【0179】

以上のようにして得たB-4液、40%ステアリン酸亜鉛分散液25部、10%ポリビニルアルコール水溶液1000部、水244部およびフッ素系界面活性剤

(旭硝子製 サーフロン S-111) 0.90部を混合し、保護層塗液を作製した。

【0180】

(C-4) 感熱記録材料の作製

- 5 エアーナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度 200 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に水をエアーナイフ式塗布装置にて 30 g/m^2 塗布し、直ちに (A-4)、(B-4) により作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅 1 m あたりの流量が感熱記録層塗液 4000 ml/min 、保護層塗液 4000 ml/min の塗料膜を形成および塗布し、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0181】

実施例 17

- 15 (D-4) ポリビニールアルコール水性液の作製

下記の組成の混合液を蒸気にて加温しながらミキサーで攪拌し、液温が 90°C となったところで30分間ミキサーで攪拌だけ行い、その後 30°C まで自然冷却し水性液を作製した。

- | | | |
|----|----------------------------|------|
| | ポリビニールアルコール (クラレ製 PVA 117) | 5 部 |
| 20 | 水 | 95 部 |

【0182】

(E-4) 感熱記録材料の作製

- 25 エアーナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度 200 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に (D-4) にて作製した水性液をエアーナイフ式塗布装置にて 30 g/m^2 塗布し、直ちに (A-4)、(B-4) により作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅 1 m あたりの流量が感熱記録層塗液 4000 ml/min 、保護層塗液 4000 ml/min の塗料膜を

形成および塗布し、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0183】

実施例18

(F-4) スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス水性液の作製

- 5 下記の組成の混合液をミキサーで攪拌し、水性液を作製した。

43%スチレン-ブタジエン系共重合体ラテックス（日本ゼオン製LX415A）	11.6部
水	88.4部

【0184】

- 10 (G-4) 感熱記録材料の作製

エアークナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度200m/minの条件で60g/m²の上質紙の上に(F-4)にて作製した水性液をエアークナイフ式塗布装置にて30g/m²塗布し、直ちに(A-4)、(B-4)により作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成および塗布し、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0185】

- 20 実施例19

(H-4) デンブン水性液の作製

下記の組成の混合液を蒸気にて加温しながらミキサーで攪拌し、液温が90℃となったところで30分間ミキサーで攪拌だけ行い、その後30℃まで自然冷却し水性液を作製した。

25 燐酸エステル化デンブン（日本食品加工製MS4600）	5部
水	95部

【0186】

(I-4) 感熱記録材料の作製

エアークナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有

- し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度 200 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に (H-4) にて作製した水性液をエアナイフ式塗布装置にて 30 g/m^2 塗布し、直ちに (A-4)、(B-4) により作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅 1 m あたりの流量が感熱記録層塗液 4000 ml/min 、保護層塗液 4000 ml/min の塗料膜を形成および塗布し、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0187】

実施例 20

- 10 (J-4) 水酸化アルミニウム水性液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、水性液を作製した。

- | | |
|----------------------------------|-------|
| ヘキメタリン酸ナトリウム | 0.1部 |
| 水酸化アルミニウム (昭和電工製ハイジライト H42) | 5部 |
| ポリビニルアルコール (クラレ製 PVA117) 10% 水溶液 | 5部 |
| 15 水 | 89.9部 |

【0188】

(K-4) 感熱記録材料の作製

- エアナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度 200 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に (J-4) にて作製した水性液をエアナイフ式塗布装置にて 30 g/m^2 塗布し、直ちに (A-4)、(B-4) で作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅 1 m あたりの流量が感熱記録層塗液 4000 ml/min 、保護層塗液 4000 ml/min の塗料膜を形成および塗布し、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0189】

比較例 22

(A-4)、(B-4) により作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗

液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minの条件で60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0190】

5 比較例23

(S-4) 塗布原紙の作製

(D-4) で作製した水性液を、該塗布装置のエアーナイフ塗布装置にて塗布速度200m/minの条件で60g/m²の上質紙の上に30g/m²塗布し、そのまま乾燥させて塗布原紙を作製した。

10 【0191】

(T-4) 感熱記録材料の作製

次に該塗布装置のスライドホッパー型カーテン塗布装置のみを用いて(A-4)、(B-4)により作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、

15 カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minの条件で

(S-4) で作製した塗布原紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0192】

比較例24

20 (U-4) 塗布原紙の作製

(F-4) で作製した水性液を、該塗布装置のエアーナイフ塗布装置にて塗布速度200m/minの条件で60g/m²の上質紙の上に30g/m²塗布し、そのまま乾燥させて塗布原紙を作製した。

【0193】

25 (V-4) 感熱記録材料の作製

次に該塗布装置のスライドホッパー型カーテン塗布装置のみを用いて(A-4)、(B-4)で作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液

4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minで(U-4)で作製した塗布原紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0194】

比較例25

5 (W-4) 塗布原紙の作製

(J-4)で作製した水性液を、該塗布装置のエアナイフ塗布装置にて塗布速度200m/minの条件で60g/m²の上質紙の上に30g/m²塗布し、そのまま乾燥させて塗布原紙を作製した。

【0195】

10 (X-4) 感熱記録材料の作製

次に該塗布装置のスライドホッパー型カーテン塗布装置のみを用いて(A-4)、(B-4)により作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minで(W-4)で作製した塗布原紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0196】

試験11：感熱記録材料へのサーマルヘッドによる印字

実施例16～20、比較例22～25で作製した感熱記録材料に、TDK製印字ヘッド(LH4409)付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機(TH-PMD)を用いて印加パルス1.2ミリ秒、印加電圧20ボルトで、幅5cm、長さ5cmの印字を行い、印字部の濃度を濃度計(マクベスRD918)を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観察した。結果を表11に示した。

25 【0197】

表11中、印字濃度は次の基準で表した。◎は印字濃度が特に高いことを示し、○は印字濃度が高いことを示し、△は印字濃度が実用上可能な程度、×は印字濃度が低い、或いは印字が均一でないため実用不可なことを示す。

【0198】

表 1 1

	印 字 濃 度	発 色 状 態
実施例 1 6	○	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 1 7	◎	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 1 8	◎	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 1 9	○	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 2 0	○	濃く鮮明な黒い発色が得られた
比較例 2 2	△	黒い発色が得られた
比較例 2 3	○	鮮明な黒い発色が得られた
比較例 2 4	×	鮮明な黒い発色が得られた
比較例 2 5	×	灰色がかった黒い発色が得られた

【0199】

評価：

- 表 1 1 中、実施例 1 6～2 0 に示すように、塗料膜形成側の表面に水または水性液を塗布し、未乾燥状態のまま直ちに該塗料膜をカーテン塗布し情報記録層を形成することにより塗布品質が良好で、諸特性が優れた情報記録材料を生産性良く得ることができた。

【0200】

- 比較例 2 2 及び 2 5 においては、感熱記録層と保護層が混合した状態になり、実施例 1 6～2 0 に比べ低い発色濃度しか得られず、比較例 2 5 においては全体的に灰色がかった状態となった。比較例 2 3 については、高い印字濃度が得られたが、作製の段階でエアナイフ式塗布装置で塗布した後、一度乾燥させてからスライドホッパー型カーテン塗布装置にて感熱記録層塗液と保護層塗液を塗布する工程のため、別々に 2 回塗布を行わなければならない、生産性が悪い。比較例 2 4 は水性液の表面に疎水性の被膜を作ってしまう、感熱記録層および保護層塗液が均一に広がるのを妨げる結果となり、印字した際に水玉状の発色不良を起こした。

【0201】

実施例 2 1

- (L-4) 下層インク受理層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、下層インク受理層塗液を作製した。

	合成非晶質シリカ（水澤化学製 ミスカシルP78D）	28部
	10%ポリビニルアルコール水溶液	40部
5	水	132部
	フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）	0.04部
	【0202】	

（M-4）上層インク受理層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、上層インク受理層塗液を作製した。

	合成非晶質シリカ（トクヤマ製 ファインシールX37B）	21部
	1.0%ポリビニルアルコール水溶液	63部
	カチオン性ポリマー（住友化学工業製 スミレーズレジシ1001）	14部
	水	102部
15	フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）	0.002部
	【0203】	

（N-4）インクジェット記録材料の作製

エアナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度40m/minの条件で60g/m²の上質紙の上に水をエアナイフ式塗布装置にて30g/m²塗布し、直ちに（L-4）、（M-4）により作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が下層インク受理層塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成および塗布し、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0204】

実施例22

（O-4）インクジェット記録材料の作製

エアーナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度 40 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に (D-4) により作製した水性液をエアーナイフ式塗布装置にて 30 g/m^2 塗布し、直ちに (L-4)、(M-4) により作製した下層
5 インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅 1 m あたりの流量が下層インク受理層塗液 7200 ml/min 、上層インク受理層塗液 2100 ml/min の塗料膜を形成および塗布し、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

10 【0205】

実施例 23

(P-4) インクジェット記録材料の作製

エアーナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度 40 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に (F-4) により作製した水性液をエアーナイフ式塗布
15 装置にて 30 g/m^2 塗布し、直ちに (L-4)、(M-4) により作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅 1 m あたりの流量が下層インク受理層塗液 7200 ml/min 、上
20 層インク受理層塗液 2100 ml/min の塗料膜を形成および塗布し、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0206】

実施例 24

(Q-4) インクジェット記録材料の作製

エアーナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度 40 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に (H-4) により作製した水性液をエアーナイフ式塗布
25 装置にて 30 g/m^2 塗布し、直ちに (L-4)、(M-4) により作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装

置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が下層インク受理層塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成および塗布し、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

5 【0207】

実施例25

(R-4) インクジェット記録材料の作製

エアナイフ式塗布装置の直後にスライドホッパー型カーテン塗布装置を有し、その後に乾燥設備を有している設備で、塗布速度40m/minの条件で60g/m²の上質紙の上に(J-4)により作製した水性液をエアナイフ式塗布装置にて30g/m²塗布し、直ちに(L-4)、(M-4)により作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が下層インク受理層塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成および塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0208】

比較例26

(L-4)、(M-4)により作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液を下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が下層インク受理層塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度40m/minの条件で60g/m²塗布し、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0209】

比較例27

(Y-4) 塗布原紙の作製

(D-4) で作製した水性液を、該塗布装置のエアーナイフ塗布装置にて塗布

速度 40 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に 30 g/m^2 塗布し、そのまま乾燥させて塗布原紙を作製した。

【0210】

(Z-4) インクジェット記録材料の作製

- 5 次に該塗布装置のスライドホッパー型カーテン塗布装置のみを用いて (L-4)、(M-4) により作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅 1 m あたりの流量が下層インク受理層塗液 7200 ml/min 、上層インク受理層塗液 2100 ml/min
- 10 の塗料膜を形成し、塗布速度 40 m/min の条件で (Y-4) で作製した塗布原紙に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0211】

比較例 28

(AA-4) 塗布原紙の作製

- 15 (F-4) で作製した水性液を、該塗布装置のエアーナイフ塗布装置にて塗布速度 40 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に 30 g/m^2 塗布し、そのまま乾燥させて塗布原紙を作製した。

【0212】

(AB-4) インクジェット記録材料の作製

- 20 次に該塗布装置のスライドホッパー型カーテン塗布装置のみを用いて (L-4)、(M-4) により作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅 1 m あたりの流量がインク受理層塗液カーテン幅 1 m あたりの流量が下層インク受理層塗液 7200 ml/min 、上層インク受理層塗液 2100 ml/min の塗料膜を形成し、塗布速度 40 m/min の条件で (AA-4) で作製した塗布原紙に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。
- 25

【0213】

比較例 29

(AC-4) 塗布原紙の作製

(J-4) で作製した水性液を、該塗布装置のエアーナイフ塗布装置にて塗布速度 40 m/min の条件で 60 g/m^2 の上質紙の上に 30 g/m^2 塗布し、そのまま乾燥させて塗布原紙を作製した。

5 【0214】

(AD-4) インクジェット記録材料の作製

- 次に該塗布装置のスライドホッパー型カーテン塗布装置のみを用いて (L-4), (M-4) で作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、
- 10 上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅 1 m あたりの流量が下層インク受理層塗液 7200 ml/min 、上層インク受理層塗液 2100 ml/min の塗料膜を形成し、塗布速度 40 m/min の条件で (AC-4) にて作製した塗布原紙に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0215】

- 15 試験12：インクジェット記録材料へのインクジェットプリンターによる印字
- 実施例21～25，比較例26～29で作製したインクジェット記録材料に、セイコーエプソン製カラーインクジェットプリンター (PM750C) を用いてブラックインクで幅 5 cm 、長さ 5 cm の印字を行い、印字部の濃度を濃度計 (マクベス RD918) を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観
- 20 察した。結果を表12に示した。

【0216】

- 表12中、印字濃度は次の基準で表した。◎は印字濃度及びインク吸収性が特に高いことを示し、○は印字濃度及びインク吸収性が高いことを示し、△は印字濃度及びインク吸収性が実用上可能な程度、×は印字濃度及びインク吸収性が低い、或いは印字が均一でないため実用不可なことを示す。
- 25

【0217】

表 1 2

	印 字 濃 度	発 色 状 態
実施例 2 1	○	にじみが無く、鮮明な黒い発色が得られた
実施例 2 2	◎	にじみが無く、鮮明な黒い発色が得られた
実施例 2 3	◎	にじみが無く、鮮明な黒い発色が得られた
実施例 2 4	○	にじみが無く、鮮明な黒い発色が得られた
実施例 2 5	○	にじみが無く、鮮明な黒い発色が得られた
比較例 2 6	△	やや印字濃度が低い
比較例 2 7	○	インクの吸収性が悪く、にじみが発生した
比較例 2 8	×	表面でインクはじきムラ発生した
比較例 2 9	×	非常に発色濃度が低い

【0218】

評価：

- 表 1 2 中、実施例 2 1～2 5 に示すように、塗料膜形成側の表面に水または水性液を塗布し、未乾燥状態のまま直ちに該塗料膜をカーテン塗布し情報記録層を形成することにより塗布品質が良好で、諸特性が優れた情報記録材料を生産性良く得ることができた。

【0219】

- 比較例 2 6 においては、比較例 2 2 と同様、下層インク受理層と上層インク受理層が混合した状態になり、やや低い発色濃度であった。比較例 2 7 はインクの吸収性が悪化し、印字濃度は高いがにじみが発生した。比較例 2 8 については水性液の表面に疎水性の被膜を作ってしまう、下層インク受理層塗液と上層インク受理層塗液が均一に広がるのを妨げる結果となり、印字した際にインクがはじかれることに起因する発色ムラが発生した。比較例 2 9 においてはインクが記録材料内部に深く入り込んでしまい、発色が低くなる結果となった。

【0220】

実施例 2 6

【0221】

(A-5) 感熱記録層塗液の作製

- 下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径 1 μm の A-5-1,

A-5-2, A-5-3液及び体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ のA-5-4液を得た。

【0222】

A-5-1液：

	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	40部
5	ポリビニルアルコール10%水溶液	20部
	水	40部

【0223】

A-5-2液：

	4, 4'-ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン	80部
10	ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
	水	80部

【0224】

A-5-3液：

	2-ベンジルオキシナフタレン	80部
15	ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
	水	80部

【0225】

A-5-4液：

	炭酸カルシウム(白石工業製 カルライトSA)	80部
20	ポリアクリル酸ナトリウム	1部
	水	79部

【0226】

以上の様にして得たA-5-1, A-5-2, A-5-3, A-5-4液、10%ポリビニルアルコール水溶液600部、水2260部、フッ素系界面活性剤(旭硝子製 サーフロンS-111)1.4部を混合し、水含有率90%の感熱記録層塗液を作製した。

【0227】

(B-5) 保護層塗液の作製

下記の組成の混合液をボールミルで分散し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ のB-5液を

得た。

【0228】

B-5液：

	水酸化アルミニウム（昭和電工製 ハイジライトH42）	6部
5	ボリアクリル酸ナトリウム	0.1部
	水	13.9部

【0229】

以上の様にして得たB-5液、40%ステアリン酸亜鉛分散液25部、10%ポリビニルアルコール水溶液1000部、水244部及びフッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）0.90部を混合し、保護層塗液作製した。

【0230】

（C-5）感熱記録材料の作製

（A-5），（B-5）で作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液9000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0231】

実施例27

20 【0232】

（D-5）最下層塗液の作製

下記の組成の水含有率99.5%の最下層塗液を作製した。

【0233】

最下層塗液：

25	水	99.5部
	フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）	0.5部

【0234】

（E-5）感熱記録層塗液の作製

実施例26（A-5）のA-5-1，A-5-2，A-5-3，A-5-4液

と同一条件でE-5-1, E-5-2, E-5-3, E-5-4液を作製した。
 以上の様にして得たE-5-1, E-5-2, E-5-3, E-5-4液、10%
 ポリビニルアルコール水溶液600部、水305部、フッ素系界面活性剤（旭硝
 子製 サーフロンS-111）0.67部を混合し、水含有率77.5%の感熱
 5 記録層塗液を作製した。

【0235】

(F-5) 保護層塗液の作製

実施例26 (B-5) と同一条件で保護層塗液を作製した。

【0236】

10 (G-5) 感熱記録材料の作製

(D-5), (E-5), (F-5) で作製した最下層塗液、感熱記録層塗液、
 保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から最下層
 塗液、感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が最下
 層塗液2000ml/min、感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗
 15 液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度20.0m/minで60g
 /m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0237】

実施例28

【0238】

20 (H-5) 最下層塗液の作製

下記の組成の水含有率90%の最下層塗液を作製した。

【0239】

最下層塗液：

	ポリビニルアルコール9.5%水溶液	99.5部
25	フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロンS-111）	0.5部

【0240】

(I-5) 感熱記録層塗液の作製

実施例27 (E-5) と同一条件で水含有率77.5%の感熱記録層塗液を作
 製した。

【0241】

(J-5) 保護層塗液の作製

実施例26 (B-5) と同一条件で保護層塗液を作製した。

【0242】

5 (K-5) 感熱記録材料の作製

(H-5), (I-5), (J-5) で作製した最下層塗液、感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から最下層塗液、感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が最下層塗液2000ml/min、感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0243】

実施例29

【0244】

15 (L-5) 最下層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、水含有率90%の最下層塗液を作製した。

【0245】

最下層塗液：

20	水酸化アルミニウム (昭和電工製 ハイジライトH42)	10部
	ポリビニルアルコール10%水溶液	10部
	フッ素系界面活性剤 (旭硝子製 サーフロンS-111)	0.5部
	水	95部

【0246】

25 (M-5) 感熱記録層塗液の作製

実施例27 (E-5) と同一条件で水含有率77.5%の感熱記録層塗液を作製した。

【0247】

(N-5) 保護層塗液の作製

実施例 26 (B-5) と同一条件で保護層塗液を作製した。

【0248】

(O-5) 感熱記録材料の作製

- (L-5), (M-5), (N-5) で作製した最下層塗液、感熱記録層塗液、
5 保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から最下層塗液、感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅 1mあたりの流量が最下層塗液 2000ml/min、感熱記録層塗液 4000ml/min、保護層塗液 4000ml/min の塗料膜を形成し、塗布速度 200m/min で 60g/m² の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

10 【0249】

実施例 30

【0250】

(AA-5) 下層インク受理層塗液の作製

- 下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、水分含有率 90% の下層インク
15 受理層塗液を作製した。

【0251】

下層インク受理層塗液：

- | | |
|------------------------------|-------|
| 合成非晶質シリカ (水澤化学製 ミズカシル P78D) | 28部 |
| ポリビニルアルコール 10% 水溶液 | 40部 |
| 20 水 | 253部 |
| フッ素系界面活性剤 (旭硝子製 サーフロン S-111) | 0.08部 |

【0252】

(BA-5) 上層インク受理層塗液の作製

- 下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、上層インク受理層塗液を作製し
25 た。

【0253】

上層インク受理層塗液：

- | | |
|-------------------------------|-----|
| 合成非晶質シリカ (トクヤマ製 ファインシール X37B) | 21部 |
| 10% ポリビニルアルコール水溶液 | 63部 |

カチオン性ポリマー（住友化学工業製 スミレーズレジジン 1001）

14部

水

102部

フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロン S-111） 0.002部

5 【0254】

（CA-5）インクジェット記録材料の作製

（AA-5），（BA-5）で作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が下層インク受理層塗液11600ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度40m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0255】

実施例31

15 【0256】

（DA-5）最下層塗液の作製

実施例27（D-5）と同一条件で水含有率99.5%の最下層塗液を作製した。

【0257】

20 （EA-5）下層インク受理層塗液の作製

下記の組成の混合液をホモミキサーで攪拌し、水分含有率84%の下層インク受理層塗液を作製した。

【0258】

下層インク受理層塗液：

25	合成非晶質シリカ（水澤化学製 ミズカシルP78D）	28部
	ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
	水	132部
	フッ素系界面活性剤（旭硝子製 サーフロン S-111）	0.04部

【0259】

(FA-5) 上層インク受理層塗液の作製

実施例30 (BA-5) と同一条件で上層インク受理層塗液を作製した。

【0260】

(GA-5) インクジェット記録材料の作製

- 5 (DA-5), (EA-5), (FA-5) で作製した最下層塗液、下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が最下層塗液2000ml/min、下層インク受理層塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料
- 10 膜を形成し、塗布速度40m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0261】

実施例32

【0262】

- 15 (HA-5) 最下層塗液の作製

実施例28 (H-5) と同一条件で水含有率90%の最下層塗液を作製した。

【0263】

(IA-5) 下層インク受理層塗液の作製

- 20 実施例31 (EA-5) と同一条件で、水分含有率84%の下層インク受理層塗液を作製した。

【0264】

(JA-5) 上層インク受理層塗液の作製

実施例31 (FA-5) と同一条件で上層インク受理層塗液を作製した。

【0265】

- 25 (KA-5) インクジェット記録材料の作製

(HA-5), (IA-5), (JA-5) で作製した最下層塗液、下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が最下層塗液2000ml/min、下層インク受理層

塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度40m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0266】

5 実施例33

【0267】

(LA-5) 最下層塗液の作製

実施例29(L-5)と同一条件で水含有率90%の最下層塗液を作製した。

【0268】

10 (MA-5) 下層インク受理層塗液の作製

実施例31(EA-5)と同一条件で、水分含有率84%の下層インク受理層塗液を作製した。

【0269】

(NA-5) 上層インク受理層塗液の作製

15 実施例30(BA-5)と同一条件で上層インク受理層塗液を作製した。

【0270】

(OA-5) インクジェット記録材料の作製

(LA-5)，(MA-5)，(NA-5)で作製した最下層塗液、下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が最下層塗液2000ml/min、下層インク受理層塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度40m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

25 【0271】

比較例30

【0272】

(AB-5) 感熱記録層塗液の作製

実施例27(E-5)と同一条件で、水含有率77.5%の感熱記録層塗液を

作製した。

【0273】

(BB-5) 保護層塗液の作製

実施例26 (B-5) と同一条件で保護層塗液を作製した。

5 【0274】

(CB-5) 感熱記録材料の作製

(AB-5), (BB-5) で作製した感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が感熱記録層塗液4000ml/min、
10 保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0275】

比較例31

【0276】

15 (DB-5) 最下層塗液の作製

下記の組成の水含有率80%の最下層塗液を作製した。

【0277】

最下層塗液：

	ポリビニルアルコール19.5%水溶液	99.5部
20	フッ素系界面活性剤(旭硝子製 サーフロンS-111)	0.5部

【0278】

(EB-5) 感熱記録層塗液の作製

実施例27と同一条件で水含有率77.5%の感熱記録層塗液を作製した。

【0279】

25 (FB-5) 保護層塗液の作製

実施例26 (B-5) と同一条件で保護層塗液を作製した。

【0280】

(GB-5) 感熱記録材料の作製

(DB-5), (EB-5), (FB-5) で作製した最下層塗液、感熱記録

- 層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から最下層塗液、感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が最下層塗液2000ml/min、感熱記録層塗液4000ml/min、保護層塗液4000ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度200m/min
- 5 で60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0281】

比較例32

【0282】

(HB-5) 最下層塗液の作製

- 10 下記の組成の混合液をホモキサーで攪拌し、水含有率80%の最下層塗液を作製した。

【0283】

最下層塗液：

- | | | |
|----|-----------------------------|------|
| | 水酸化アルミニウム (昭和電工製 ハイジライトH42) | 20部 |
| 15 | ポリビニルアルコール10%水溶液 | 20部 |
| | フッ素系界面活性剤 (旭硝子製 サーフロンS-111) | 0.5部 |
| | 水 | 72部 |

【0284】

(IB-5) 感熱記録層塗液の作製

- 20 実施例27 (E-5) と同一条件で水含有率77.5%の感熱記録層の塗液を作製した。

【0285】

(JB-5) 保護層塗液の作製

実施例26 (B-5) と同一条件で保護層塗液を作製した。

- 25 【0286】

(KB-5) 感熱記録材料の作製

(HB-5), (IB-5), (JB-5) で作製した最下層塗液、感熱記録層塗液、保護層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から最下層塗液、感熱記録層塗液、保護層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流

量が最下層塗液 2000ml/min、感熱記録層塗液 4000ml/min、保護層塗液 4000ml/min の塗料膜を形成し、塗布速度 200m/min で 60g/m² の上質紙の上に塗布、乾燥させて感熱記録材料を作製した。

【0287】

5 比較例 33

【0288】

(LB-5) 下層インク受理層塗液の作製

実施例 31 (EA-5) と同一条件で、水分含有率 84% の下層インク受理層塗液を作製した。

10 【0289】

(MB-5) 上層インク受理層塗液の作製

実施例 30 (BA-5) と同一条件で、上層インク受理層塗液を作製した。

【0290】

(NB-5) インクジェット記録材料の作製

15 (LB-5), (MB-5) で作製した下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅 1m あたりの流量が下層インク受理層塗液 7200ml/min、上層インク受理層塗液 2100ml/min の塗料膜を形成し、塗布速度 40m/min で 60g/m² の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0291】

比較例 34

【0292】

(OB-5) 最下層塗液の作製

25 比較例 31 (DB-5) と同一条件で水含有率 80% の最下層塗液を作製した。

【0293】

(PB-5) 下層インク受理層塗液の作製

実施例 31 (EA-5) と同一条件で、水分含有率 84% の下層インク受理層塗液を作製した。

【0294】

(QB-5) 上層インク受理層塗液の作製

実施例30 (BA-5) と同一条件で上層インク受理層塗液を作製した。

【0295】

5 (RB-5) インクジェット記録材料の作製

(OB-5), (PB-5), (QB-5) で作製した最下層塗液、下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が最下層塗液2000ml/min、下層インク受理層
10 塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度40m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0296】

比較例35

15 【0297】

(SB-5) 最下層塗液の作製

比較例32 (HB-5) と同一条件で水含有率80%の最下層塗液を作製した。

【0298】

(TB-5) 下層インク受理層塗液の作製

20 実施例31 (EA-5) と同一条件で上層インク受理層塗液を作製した。

【0299】

(UB-5) 上層インク受理層塗液の作製

実施例30 (BA-5) と同一条件で上層インク受理層塗液を作製した。

【0300】

25 (VB-5) インクジェット記録材料の作製

(SB-5), (TB-5), (UB-5) で作製した最下層塗液、下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液をスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いて、下層側から下層インク受理層塗液、上層インク受理層塗液の順で、カーテン幅1mあたりの流量が最下層塗液2000ml/min、下層インク受理層

塗液7200ml/min、上層インク受理層塗液2100ml/minの塗料膜を形成し、塗布速度40m/minで60g/m²の上質紙の上に塗布、乾燥させてインクジェット記録材料を作製した。

【0301】

5 試験13 感熱記録材料へのサーマルヘッドによる印字

実施例26～29、比較例30～32で作製した感熱記録材料に、TDK製印字ヘッド(LH4409)付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機(TH-PMD)を用いて印加パルス1.2ミリ秒、印加電圧20ボルトで、幅5cm、長さ5cmの印字を行い、印字部の濃度を濃度計(マクベスRD918)を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観察した。結果を表13に示した。

【0302】

試験14 感熱記録材料の保護層のバリア性試験

実施例26～29、比較例30～32で作製した感熱記録材料に、TDK製印字ヘッド(LH4409)付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機(TH-PMD)を用いて印加パルス1.2ミリ秒、印加電圧20ボルトで、幅5cm、長さ5cmの印字を行った。次に印字部にひまし油を塗布し、2時間後にひまし油を塗布した部分の濃度を濃度計(マクベスRD918)を用いて測定した。結果を表14に示した。

20 【0303】

試験15 インクジェット記録材料へのインクジェットプリンターによる印字
実施例30～33、比較例33～35で作製したインクジェット記録材料に、セイコーエプソン製カラーインクジェットプリンター(PM750C)を用いてブラックインクで幅5cm、長さ5cmの印字を行い、印字部の濃度を濃度計(マクベスRD918)を用いて測定した。また、印字部の発色状態を目視により観察した。結果を表15に示した。

【0304】

表 1 3

	印 字 濃 度	発 色 状 態
実施例 2 6	1 . 2 4	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 2 7	1 . 2 9	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 2 8	1 . 2 8	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 2 9	1 . 2 6	濃く鮮明な黒い発色が得られた
比較例 3 0	1 . 1 6	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 3 1	1 . 1 9	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 3 2	1 . 1 0	やや灰色がかった黒い発色が得られた

【0305】

表 1 4

	ひまし油塗布部の濃度
実施例 26	1 . 2 1
実施例 27	1 . 2 5
実施例 28	1 . 2 7
実施例 29	1 . 2 4
比較例 30	0 . 8 5
比較例 31	0 . 9 4
比較例 32	0 . 8 2

【0306】

5

表 1 5

	印 字 濃 度	発 色 状 態
実施例 3 0	1 . 4 2	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 3 1	1 . 4 4	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 3 2	1 . 4 6	濃く鮮明な黒い発色が得られた
実施例 3 3	1 . 4 1	濃く鮮明な黒い発色が得られた
比較例 3 3	1 . 2 0	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 3 4	1 . 2 2	やや灰色がかった黒い発色が得られた
比較例 3 5	1 . 1 8	やや灰色がかった黒い発色が得られた

【0307】

表 1 3 ~ 1 5 中、実施例 2 6 ~ 3 3 に示す様に、カーテン塗布する複数層から

成る塗料膜を構成する最下層の塗液が、該塗液全重量の90重量%以上の水を含む塗料膜をカーテン塗布し情報記録層を形成することにより、塗布品質が良好で、諸特性が優れた情報記録材料を生産性良く得ることができた。

【0308】

- 5 比較例30～32においては、感熱記録層と保護層が混合した状態になり、低い発色濃度しか得られないとともに保護層のバリア性が非常に低かった。比較例33～35においては、下層インク受理層、上層インク受理層が混合した状態になり、低い発色濃度しか得られなかった。

【0309】

10 産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、カーテン塗布による多層塗布方式により、特に塗布品質が良好で、諸特性に優れた情報記録材料を生産性よく製造することができる。

本発明の方法で得られた情報記録材料は、感熱記録材料、インクジェット記録材料、磁気記録材料などとして用いられる。

15

請 求 の 範 囲

1. 支持体の上に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、接触または混合すると高粘度化する二つの塗液膜の間に該二つの塗液膜を隔離する中間
- 5 塗液膜を設けた複数層の塗料膜をカーテン塗布し情報記録層を形成することを特徴とする情報記録材料の製造方法。
2. 情報記録材料が感熱記録材料である請求項 1 に記載の情報記録材料の製造方法。
3. 情報記録材料がインクジェット記録材料である請求項 1 に記載の情報記録材
- 10 料の製造方法。
4. 支持体の上に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、情報記録材料を構成する複数の層の一部又は全部を複数層から成る塗料膜をカーテン塗布して形成するに当たり、該カーテン塗布する複数層から成る塗料膜を構成する少なくとも一組の隣接する二層が、接触または混合すると経時的に高粘度化することを特徴とする情報記録材料の製造方法。
- 15 5. カーテン塗布する複数層から成る塗料膜を構成する少なくとも一組の隣接する二層が、最上層とそれに隣接する下層の二層からなるものであって、該最上層の塗液の表面張力が、該隣接する塗液の表面張力よりも高い請求項 4 に記載の情報記録材料の製造方法。
- 20 6. 情報記録材料が感熱記録材料である請求項 4 または 5 に記載の情報記録材料の製造方法。
7. 情報記録材料がインクジェット記録材料である請求項 4 または 5 に記載の情報記録材料の製造方法。
8. 支持体上に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、情報記録
- 25 材料を構成する複数の層の一部または全部を複数層から成る塗料膜をカーテン塗布して形成するに当たり、該塗料膜形成側の支持体表面に水または水性液を塗布し、未乾燥状態のまま直ちに該塗料膜をカーテン塗布して形成することを特徴とする情報記録材料の製造方法。
9. 情報記録材料が感熱記録材料である請求項 8 に記載の情報記録材料の製造方

法。

10. 情報記録材料がインクジェット記録材料である請求項8に記載の情報記録材料の製造方法。

11. 支持体の上に情報記録層を設けた情報記録材料の製造方法において、情報
5 記録材料を構成する複数の層の一部又は全部を複数層から成る塗料膜をカーテン
塗布して形成するに当たり、該カーテン塗布する複数層から成る塗料膜を構成す
る最下層の塗液が、該塗液全重量の90重量%以上の水を含有することを特徴と
する情報記録材料の製造方法。

12. 情報記録材料が感熱記録材料である請求項11に記載の情報記録材料の製
10 造方法。

13. 情報記録材料がインクジェット記録材料である請求項11に記載の情報記
録材料の製造方法。

14. 接触または混合すると高粘度化する二つの塗液と、これらの塗液膜を隔離
するための中間塗液膜用として用いられ、上記二つの塗液とそれぞれ接触または
15 混合しても高粘度化しない塗液との組み合わせからなる、請求項1、2または3に
記載の製造方法に用いられる塗液。

15. 接触または混合すると高粘度化する二つの塗液が、それぞれ添加物として、
正に帯電した高分子化合物と負に帯電した低分子化合物、負に帯電した高分子化
合物と正に帯電した低分子化合物、正に帯電した高分子化合物と負に帯電した高
20 分子化合物、正に帯電した低分子化合物と負に帯電した低分子化合物、または多
価金属イオンとこれに反応して不溶化する高分子化合物の組み合わせになるよう
に、それらを別々に含むものである請求項14に記載の塗液。

16. 接触または混合すると経時的に高粘度化する二つの塗液の組み合わせからな
る、請求項4ないし5のいずれか1項に記載の製造方法に用いられる塗液。

25 17. 二つの塗液が、それぞれ添加物として、アルカリと反応して溶解するカル
ボキシル基を含有するポリマーのエマルジョンとアルカリの組み合わせになるよう
に、それらを別々に含むものである請求項16に記載の塗液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B41M5/00, B41M5/26, B41J2/01, B05D1/30, C09D5/00, C09D201/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B41M5/00, B41M5/26-5/34, B41J2/01, B05D1/30,
C09D5/00, C09D201/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 6-344666, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 December, 1994 (20.12.94) (Family: none) Claim 1; Par. Nos. [0006] to [0011], [0036], [0050] to [0051]	1, 2, 4-6, 14, 16 3, 7, 15
X Y	JP, 4-179578, A (Honshu Paper Co., Ltd.), 26 June, 1992 (26.06.92), Full text (Family: none)	16, 17 1-7, 14, 15
X Y	JP, 1-222992, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 September, 1989 (06.09.89), Full text & US, 4965166, A & GB, 2216675, A	1-2, 4, 6, 14-17 3, 5, 7
X Y	JP, 11-192777, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 July, 1999 (21.07.99), Par. Nos. [0041], [0044], [0047] (Family: none)	1, 3, 4, 7, 14-16 2, 5, 6, 17
X Y	JP, 58-39078, B2 (Ricoh Company, Ltd.), 27 August, 1983 (27.08.83), Full text (Family: none)	16, 17 1-7, 14, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2001 (12.06.01)Date of mailing of the international search report
26 June, 2001 (26.06.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02497

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 9-150571, A (Oji Paper Co., Ltd.), 10 June, 1997 (10.06.97), Full text & EP, 759365, A1 & US, 5989378, A & CA, 2183723, A	4, 7, 16 1-3, 5, 6, 14, 15
X Y	JP, 7-159925, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 June, 1995 (23.06.95), Full text (Family: none)	4, 16 5-7
X Y	JP, 59-189967, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 October, 1984 (27.10.84), Full text (Family: none)	8, 9, 11, 12 10, 13
X Y	JP, 11-48602, A (Konica Corporation), 23 February, 1999 (23.02.99), Par. Nos. [0101], [0118], [0119] (Family: none)	8, 10, 11, 13 9, 12
X Y	JP, 11-34481, A (Konica Corporation), 09 February, 1999 (09.02.99), Claim 8; Par. Nos. [0133], [0119] (Family: none)	8, 10 9, 11-13
X Y	JP, 7-164732, A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 27 June, 1995 (27.06.95), Claim 1; Par. Nos. [0016] to [0019] (Family: none)	8, 10 9, 11-13
X Y	JP, 8-108615, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 30 April, 1996 (30.04.96), Full text; all drawings (Family: none)	8, 10, 11, 13 12
X	JP, 5-4441, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 14 January, 1993 (14.01.93), Full text (Family: none)	4, 5
EX EY	JP, 2001-105715, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Full text; all drawings (Family: none)	4, 5, 7 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02497

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Among the inventions according to claim 1 and 4 and the invention according to claim 8 and the invention according to claim 11, there is a common technical matter that a method for producing an information recording material comprising carrying out a curtain flow coating. The common technical matter, however, is a well known and conventional means. And, in solving a known task to prevent the mixing of layers with each other, the above group of inventions and the inventions have independent means and essential matters, respectively.

Therefore, the inventions according to claim 1 and 4 and the invention according to claim 8 and the invention according to claim 11 do not comply with the requirement of unity of invention, respectively.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00, B41M5/26, B41J2/01, B05D1/30, C09D5/00, C09D201/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00, B41M5/26-5/34, B41J2/01, B05D1/30, C09D5/00, C09D201/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-344666, A (富士写真フイルム株式会社) 20. 12月. 1994 (20. 12. 94) (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 14, 16
Y	請求項1, [0006] - [0011], [0036], [0050] - [0051]	3, 7, 15
X	JP, 4-179578, A (本州製紙株式会社)	16, 17
Y	26. 6月. 1992 (26. 06. 92) 全文 (ファミリーなし)	1-7, 14, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美



2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 1-222992, A, 全文 (富士写真フイルム株式会社) 6. 9月. 1989 (06. 09. 89) 全文	1-2, 4, 6, 14-17
Y	&US, 4965166, A &GB, 2216675, A	3, 5, 7
X	JP, 11-192777, A (富士写真フイルム株式会社) 21. 7月. 1999 (21. 07. 99) [0041][0044][0047]	1, 3, 4, 7, 14-16
Y	(ファミリーなし)	2, 5, 6, 17
X	JP, 58-39078, B2 (株式会社リコー) 27. 8月. 1983 (27. 08. 83)	16, 17
Y	全文 (ファミリーなし)	1-7, 14, 15
X	JP, 9-150571, A (王子製紙株式会社.) 10. 6月. 1997 (10. 06. 97) 全文	4, 7, 16
Y	&EP, 759365, A1 &US, 5989378, A &CA, 2183723, A	1-3, 5, 6, 14, 15
X	JP, 7-159925, A (富士写真フイルム株式会社) 23. 6月. 1995 (23. 06. 95)	4, 16
Y	全文 (ファミリーなし)	5-7
X	JP, 59-189967, A (富士写真フイルム株式会社) 27. 10月. 1984 (27. 10. 84)	8, 9, 11, 12
Y	全文 (ファミリーなし)	10, 13
X	JP, 11-48602, A (コニカ株式会社) 23. 2月. 1999 (23. 02. 99)	8, 10, 11, 13
Y	[0101]、[0118]、[0119] (ファミリーなし)	9, 12
X	JP, 11-34481, A (コニカ株式会社) 9. 2月. 1999 (09. 02. 99)	8, 10
Y	[請求項8]、[0133]、[0119] (ファミリーなし)	9, 11-13
X	JP, 7-164732, A (日本製紙株式会社) 27. 6月. 1995 (27. 06. 95)	8, 10
Y	[請求項1]、[0016] - [0019] (ファミリーなし)	9, 11-13

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 8-108615, A (三菱製紙株式会社) 30. 4月. 1996 (30. 04. 96) 全文、全図 (ファミリーなし)	8, 10, 11, 13 12
X	JP, 5-4441, A (三菱製紙株式会社) 14. 1月. 1993 (14. 01. 93) 全文 (ファミリーなし)	4, 5
EX EY	JP, 2001-105715, A (富士写真フイルム株式会社) 17. 4月. 2001 (17. 04. 01) 全文、全図 (ファミリーなし)	4, 5, 7 6

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1、4に記載された発明及び請求の範囲8に記載された発明及び請求の範囲11に記載された発明とは、情報記録材料の製造方法においてカーテン塗布を行うことによって、共通する構成を有するが、このことは周知慣用手段である。そして、相関混合の防止という周知の課題を解決するにあたって、それぞれ、独立した課題解決手段及び主要部を有する。

よって、請求の範囲1、4に記載された発明及び請求の範囲8に記載された発明及び請求の範囲11に記載された発明とは、それぞれ、単一性の要件を満たさない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。